

FACULTADE DE CIENCIAS



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA ANALÍTICA

# CARACTERIZACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN CARBONES Y PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN

Jose Manuel López Vilariño  
Marzo, 2001



**UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
FACULTADE DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

# **CARACTERIZACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN CARBONES Y PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN**

Memoria presentada por  
**Jose Manuel López Vilariño**  
para optar al grado de Doctor en Química  
Marzo, 2001



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira, s/n.  
15071 A Coruña  
España - Spain  
Teléfono 981 16 70 00  
Fax 981 16 70 65

**SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO**, Profesora Titular y Directora del  
Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña.

**AUTORIZA** a D. José Manuel López Vilariño a presentar el trabajo titulado  
*"Caracterización de elementos traza en carbones y productos de combustión"* para  
optar al grado de Doctor en Química.

A Coruña, Marzo de 2001



**Fdo. Soledad Muniategui Lorenzo**



# UNIVERSIDADE DA CORUÑA

## DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira, s/n.  
15071 A Coruña  
España - Spain  
Teléfono 981 16 70 00  
Fax 981 16 70 65

**SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO, PURIFICACIÓN LÓPEZ MAHÍA**, Profesoras Titulares y **DARÍO PRADA RODRÍGUEZ**, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña.

### CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada "*Caracterización de elementos traza en carbones y productos de combustión*", se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña.

Y para que así conste, a los efectos oportunos firman la presente en A Coruña, Marzo de 2001.

Fdo. Soledad Muniategui Lorenzo



Fdo. Purificación López Mahía

Fdo. Darío Prada Rodríguez



El presente trabajo forma parte de los siguientes proyectos de investigación:

- *“Caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos en emisiones de centrales térmicas de ENDESA - Fase II”*. Financiado por ENDESA según convenio gestionado por FEUGA (Diciembre 1996 - Marzo 1998).
- *“Estrategias para la caracterización de las emisiones de Centrales Térmicas: Relación con las condiciones de operación y la tecnología de control de la emisión”*. Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación Científica (Plan Nacional I+D). Fondos FEDER (Enero 1999 - Diciembre 2000).

*Después de tantos años, por fin tengo la suerte de escribir estas páginas, a las que nunca llegaría si no fuese debido a la ayuda de muchas personas. A todas ellas quiero dedicar estas pocas líneas, que probablemente serán las más leídas y donde intentaré reflejar mi sincero agradecimiento.*

*En primer lugar quiero mencionar al Departamento de Química Analítica por la oportunidad que me ha brindado, y en especial a los directores de esta tesis Soledad Muniategui Lorenzo, Purificación López Mahía y Darío Prada Rodríguez por haber confiado en mí. Bien es cierto que al principio no me conocían como ahora, pero sorprendentemente, con el tiempo han seguido reafirmando su confianza, lo cual es de agradecer más aún.*

*Tan sólo con hojear unas pocas páginas se hace evidente la colaboración de ENDESA, por la concesión de los proyectos de investigación, en el marco de los cuales se ha realizado este trabajo y que han sufragado mis gastos durante estos años. En especial, quiero recordar al personal de las secciones de medio ambiente de las centrales térmicas de Compostilla II, Teruel, Escatrón y Litoral que prestaron su colaboración desinteresada en estos proyectos.*

*Mención destacada merecen los miembros de la sección de medio ambiente de la central térmica de As Pontes (Pepe, Ledo, Jorge, Modesto, José Ramón, Sebas, Luis, Javier y Toño) por tratarme como a un compañero más y por su buena predisposición para salir de viaje. También, tengo que recordar a los becarios y al personal del laboratorio, en especial a Carballeira y Alfredo, por lo mucho que me han ayudado y por conseguir que me sintiera como en mi casa todas las veces que estuve allí.*

*Se han ganado una línea especial, Tomás, José Luis y Juan por los incontables debates que hemos mantenido y lo mucho que aprendí de ellos sobre las centrales térmicas y el carbón. Y con los jefes, voy a poner a Andrés, del que aprendí todo lo que sé sobre sondas y muestreos y que más que ayudar, hizo él buena parte del trabajo en esta tesis.*

*Como usuario siempre con prisas, quiero agradecer a los Servicios Xerais de Apoio a Investigación de la Universidade da Coruña todo el trabajo realizado, así como a sus miembros las facilidades e indicaciones prestadas. En especial quiero agradecer a Esther y Miguel su comprensión,*

---

que ha facilitado la culminación de esta tesis. También quiero agradecer a los Serveis Científic i Tècnics de la Universitat de Barcelona los análisis realizados.

Pasando a un plano más personal, quiero darle infinitas gracias y no sé si serán pocas, a Sol, porque ése es como mínimo el número de veces que me ha servido de apoyo y ayuda. También, quiero recordar aquí a Puri por todo lo que me ha ayudado en este tiempo. Sólo yo sé, todo lo que he aprendido de ellas y el mérito que tienen las dos por conseguir que una persona tan inconstante, llegue a realizar un trabajo como éste. Para completar el trío de jefes, quiero agradecer a Dario sus consejos,, siempre útiles y la sincera preocupación que ha demostrado en todo este tiempo, porque todo fuese bien.

Dentro del departamento, han sido muchas las compañeras que he tenido y también algún compañero y entre todos han conseguido crear un ambiente envidiable. Por ello quiero recordar entre los profes a: Alatzne, por lo mucho que me ayudó y por iniciarme en el mundo del metal; Elia, a la que mareé con mis problemas durante una buena temporada; Isa, a la que aún le debo un artículo; Jorge y Elisa, por estar siempre por arriba charlando; Andrade, ayudando con los ordenadores aunque le pese; Rosa, y sus primeras lecciones con la llama; Esther, Elena y María José, que soportan siempre mis bromas. Voy a unir aquí a Maribel y ese mes de agosto duro de digerir. Entre los curritos, como me voy a olvidar de: Pili y Cris en los primeros tiempos; Luz y sus bombones; José, que creó escuela; Maica con su tranquilidad y Ágata con los Smiths a 22; Áurea en sus buenos momentos; María y Chus, siempre de buen humor; Vero y Fany, dando guerra; Ana, la mejor del mundo; Carmen, a la que esclavicé y casi, casi, no bufó; Isa, que también le cayó buena parte; Miguel, vaya póster que hicimos; Manuela, Mari Paz, Izaskun y Merce, soportando mis rollos como chaparrones; Jose M., con el que podía hablar de fútbol; Mónica y su alegre música; Gigi, que casi sin llegar, se vio obligada a echar una mano; Gloria y José Ramón, que al llevar poco tiempo aún me soportan. Y por supuesto, como no recordar a Gerardo, mi gran compañero, con el que he recorrido tantos kilómetros, metafóricamente hablando y sin metáforas, siempre ayudándome o haciendo él el trabajo directamente, dándome ejemplo todos los días de lo que es realizar una tesis.

Los jueves en la biblioteca, siempre he tenido buenos compañeros, que colaboraron, hasta horas intempestivas en ocasiones, en las tareas bibliográficas, entre los que quiero destacar a Pablo y Roberto.

*He tenido la suerte de compartir la facultad con mucha gente, que configura una gran familia, entre los que quiero mencionar a un grupo de clásicos con los que he participado en numerosas actividades, normalmente lúdico - festivas, como son: Hermo, Barri, Pablo, Nuqui, Mari Carmen, Rafa, Iván, Nacho, Mos, Sandra, Marga, Lourdes, Ana, Luis, Carlos, David, Fernando, y otros muchos, que tienen que perdonar que no los nombre individualmente.*

*Cuando alguien tiene la mejor pandilla de amigos, no se puede olvidar de ellos en un momento como éste, por lo que quiero dar las gracias a Joserra a Fernando y a la Bazofia: Monti, Felipe, Jorge, David, Pablo, Gonzalo y Oscar, por hacer de los fines de semana una auténtica válvula de escape. Y como olvidar a los burricianos: Xabier, Alberto, Carlos, Jorge y Melo, con los que algún día me haré millonario.*

*Como me estoy excediendo, voy a terminar estas dos páginas y un poco, dando las gracias a muchos anónimos, que en todo este tiempo han aparecido en ocasiones con un ¿qué tal?, una broma o una sonrisa que me han servido para levantar el ánimo.*

*Finalmente, y de forma muy merecida, aparecen en estos agradecimientos mi madre y mis hermanas, que tanto cariño me han dado durante todos estos años y a las que sé que les hace mucha ilusión que termine por fin, porque sé que lo ven, como algo suyo.*

# Índice

---

<b>CAPÍTULO I.- INTRODUCCIÓN</b>	1
1.- Generalidades	3
2.- Elementos traza en el carbón	10
3.- Las Centrales térmicas	16
4.- Características de los compuestos objeto de estudio	25
5.- Referencias bibliográficas	42
<b>CAPÍTULO II.- OBJETIVOS</b>	53
<b>CAPÍTULO III.- MUESTREO</b>	57
1.- Generalidades	59
2.- Muestreo de sólidos	61
3.- Muestreo en chimenea	62
4.- Referencias bibliográficas	84
<b>CAPÍTULO IV.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS</b>	89
1.- Introducción	91
2.- Preparación de las muestras líquidas	93
3.- Preparación de las muestras sólidas	93
4.- Referencias bibliográficas	116
<b>CAPÍTULO V.- MÉTODOS DE ANÁLISIS</b>	125
1.- Determinación de los analitos de interés	127
2.- Determinación de metales traza	128
3.- Métodos empleados en el análisis de metales traza	134
4.- Determinación de cloro y flúor	142
5.- Métodos empleados en la determinación de cloro y flúor	146
6.- Determinación de cianuro. Método empleado	148
7.- Referencias bibliográficas	153



---

<b>CAPÍTULO VI.- RESULTADOS DE METALES</b>	163
1.- Introducción	165
2.- Arsénico (As)	170
3.- Berilio (Be)	174
4.- Cadmio (Cd)	179
5.- Cobalto (Co)	184
6.- Cromo (Cr)	189
7.- Mercurio (Hg)	194
8.- Manganeso (Mn)	198
9.- Níquel (Ni)	203
10.- Plomo (Pb)	208
11.- Antimonio (Sb)	213
12.- Selenio (Se)	219
13.- Zinc (Zn)	224
14.- Discusión de resultados	230
15.- Comparación con la legislación vigente	240
16.- Referencias bibliográficas	244
 <b>CAPÍTULO VII.- RESULTADOS DE CLORO Y FLÚOR</b>	 249
1.- Introducción	251
2.- Cloro (Cl)	252
3.- Flúor (F)	258
4.- Referencias bibliográficas	266

## **Índice**

---

<b>CAPÍTULO VIII.- DETERMINACIÓN DE CIANUROS</b>	269
1.- Introducción	271
2.- El cianuro de hidrógeno como precursor de los óxidos de nitrógeno	272
3.- Resultados	276
4.- Referencias bibliográficas	280
<b>CAPÍTULO IX.- CONCLUSIONES GENERALES</b>	283
<b>ANEXO DE RESULTADOS</b>	289

# Capítulo I

## Introducción

---

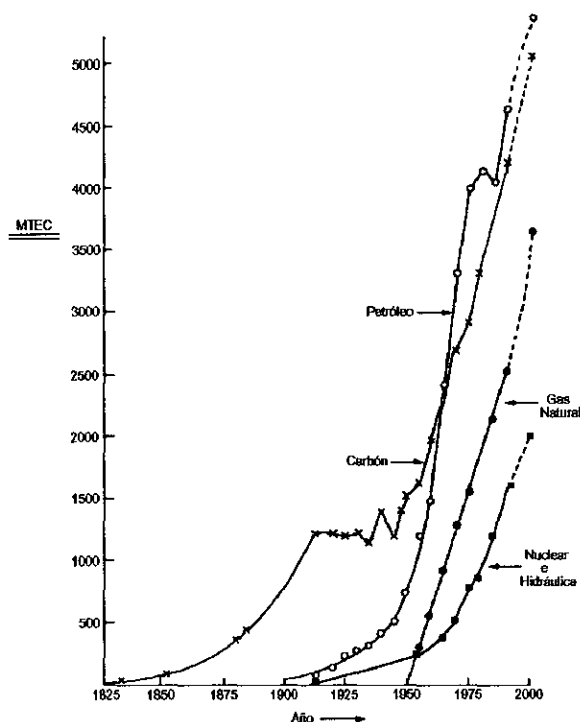
<b>1.- GENERALIDADES</b> .....	3
1.1.- Origen del carbón .....	4
1.2.- Composición general del carbón .....	6
1.3.- Clasificación del carbón .....	6
 <b>2.- ELEMENTOS TRAZA EN EL CARBÓN</b> .....	10
2.1.- Origen de los elementos traza en el carbón .....	10
2.2.- Asociación de los elementos en el carbón .....	12
 <b>3.- LAS CENTRALES TÉRMICAS</b> .....	16
3.1.- Esquema de una Central Térmica .....	16
3.2.- Centrales Térmicas estudiadas .....	18
 <b>4.- CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS OBJETO DE ESTUDIO</b> .....	25
4.1.- Modo de asociación en el carbón de los elementos estudiados .....	26
4.2.- Comportamiento de los elementos traza en el proceso de combustión .....	30
4.3.- Problemática causada por los compuestos estudiados .....	36
 <b>5.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	42



## 1.- GENERALIDADES

El carbón ha sido ampliamente usado como fuente de energía desde el siglo XVIII y fue la principal fuerza impulsora de la revolución industrial. A finales del siglo XIX, el consumo de carbón sobrepasó al de madera como la principal fuente de energía en los Estados Unidos y desde entonces se empleó como el principal combustible en la calefacción de edificios, procesos industriales y generación de electricidad [Valkovic, 1983].

Ya en el siglo XX, a principios de los años 50 el carbón fue desplazado por el petróleo (figura 1). Surgen en esta época, protestas por los problemas medio- ambientales que genera la combustión del carbón.



**Figura 1.- Producción mundial de diferentes fuentes de energía en megatoneladas equivalentes de carbón (MTEC) [Van Krevelen, 1993].**



Con la crisis del petróleo a principios de la década de los 70 y las predicciones del pronto agotamiento de los pozos petrolíferos, la atención se vuelve a enfocar en el carbón. Al mismo tiempo, los avances de la tecnología en áreas como la licuación y gasificación del carbón, permiten generar electricidad de un modo más limpio.

Las reservas de carbón, según estimaciones pesimistas, se calcula que durarán al menos 200 años más. Ésto, sumado al parón producido en la construcción de centrales nucleares y el menor impacto, a corto plazo, de las proyectadas fuentes alternativas de energía, hace que se espere un repunte en la generación de electricidad a partir de carbón.

El elevado consumo de carbón, junto con una mayor concienciación mediambiental, han inducido la realización de estudios, en los que se intenta caracterizar, el posible impacto que puedan tener las centrales térmicas convencionales en el entorno. Dentro de este marco se realiza esta tesis, como una colaboración entre el Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña y ENDESA.

### **1.1.- ORIGEN DEL CARBÓN**

El carbón es una sustancia heterogénea, formada por muchos componentes de diferentes propiedades. El carbón puede ser definido como una roca sedimentaria, formada a partir de la descomposición parcial de plantas, depositadas en zonas donde prevalecían condiciones pantanosas [Smith y Smoot, 1990]. Geológicamente se puede decir que el carbón es una roca orgánica.

Un depósito de carbón es el resultado final de un cúmulo de efectos: degradación de vegetación, deposición y recubrimiento por sedimentos, movimientos de la corteza terrestre y fuerzas de erosión. Estos factores determinarán completamente la naturaleza, la calidad y la posición relativa de los yacimientos del carbón.

El tipo de vegetación original tiene más importancia de la que se le suele dar; así, la vegetación del período del carbonífero era muy diferente biológica y químicamente de la actual y marca en gran medida, la naturaleza del carbón del que es precursora.

Las condiciones de degradación son extremadamente importantes, la profundidad, la temperatura, el grado de acidez y el movimiento natural del agua en el pantano original son también factores determinantes para el tipo de carbón que finalmente será formado.

Los movimientos de la corteza, junto con los sedimentos depositados, determinarán la profundidad de subsidencia. Ésta tiene una doble importancia, tanto en la explotación final, como por la influencia sobre la temperatura de carbonificación, que es el factor más importante para determinar la calidad final del carbón [Van Krevelen, 1993].

Durante la metamorfosis del material orgánico o carbonificación, suceden gran número de cambios que pueden ser generalizados como sigue [Elliot y Yohe 1981]:

- El contenido en humedad disminuye, más rápidamente en las primeras etapas y lentamente en las finales.
- El contenido en carbono se incrementa mientras disminuye el contenido en oxígeno.
- El contenido en hidrógeno varía muy poco hasta las últimas etapas de carbonificación, donde decrece rápidamente.
- La materia volátil suele disminuir.
- El poder calorífico se incrementa hasta un determinado nivel, luego disminuye ligeramente.

### **1.2.- COMPOSICIÓN GENERAL DEL CARBÓN**

El carbón presenta una composición muy heterogénea, no sólo comparando diferentes yacimientos, sino que dentro de uno de ellos ya se pueden observar variaciones notables entre distintos puntos. Básicamente se puede decir que el carbón está compuesto por una parte mineral y otra parte orgánica y siempre acompañado de diferentes grados de humedad

La parte mineral está constituida por una fase volátil, donde se agrupan diferentes sustancias de bajo punto de ebullición y las cenizas, que posteriormente configurarán, en gran medida, los inquemados del carbón. Esta parte inorgánica sólida está constituida por un gran número de minerales como silicatos, carbonatos, sulfuros, etc... de la más variada composición y proporción.

La parte orgánica está también constituida por una fase volátil, que suele variar en función del grado de maduración del carbón y una fase no volátil que se suele denominar como carbono fijo. Esta fase no volátil está constituida a su vez por diferentes macerales, que se pueden considerar el equivalente a los minerales de la fase inorgánica.

En la tabla I, se presenta un esquema general de la composición del carbón presentado por Ward (1984), donde se puede ver también, como se caracteriza al carbón en función de su tratamiento o del resto que se quiera considerar, así se suele hablar de carbón en bruto, carbón seco, etc.

### **1.3.- CLASIFICACIÓN DEL CARBÓN**

Debido a que el carbón no es una sustancia homogénea, se caracteriza por tener amplias variaciones en su composición y propiedades.

Muchas propiedades del carbón han sido propuestas para clasificarlo en categorías, incluyendo edad geológica, contenido petrográfico, comportamiento frente a ciertos disolventes o agentes químicos, etc...

**Tabla I.- Composición general del carbón [Ward, 1984].**

Humedad total	Humedad superficial	
	Humedad inherente	
Materia mineral	Ceniza	
	Materia volátil mineral	Materia volátil
	Materia volátil orgánica	
Materia orgánica	Carbono fijo	

Seco, libre de materia mineral

Seco, libre de cenizas

Seco

Seco al aire

Bruto

La forma más común de clasificación es en base a su “rango”, que es simplemente el grado de metamorfismo que el sedimento orgánico vegetal ha alcanzado en su transformación de hulla a grafito.

Dentro de las clasificaciones en base al rango, la más habitual es la descrita por la American Society of Testing and Materials (ASTM).

La clasificación según la norma ASTM D 388-84 [ASTM, 1984] se presenta en la tabla II. En este sistema, los carbones de más alto rango son especificados por el porcentaje de carbono fijo, sobre base seca y libre de ceniza. Carbones con menos del 69% de carbono fijo, son clasificados por su poder calorífico sobre base húmeda (la humedad se refiere a la que contiene el carbón de forma natural e inherente, pero no incluye el agua de la superficie del carbón). Las

características de aglomeración del carbón son usadas para distinguir entre rangos adyacentes.

**Tabla II.- Clasificación del carbón según la norma ASTM D 388-84 (1984).**

Clase	Grupo	Carbono fijo	Materia volátil	Poder calorífico	Aglomeración
		% Seco y libre de materia mineral		kJ/kg	
Antracita	Meta - antracita	> 98	> 2		No aglomera
	Antracita	92 - 98	2 - 8		
	Semi - antracita	86 - 92	8 - 14		
Bituminoso	Bajo en volátiles	78 - 86	14 - 22		Aglomera normalmente
	Medio en volátiles	69 - 78	22 - 31		
	Alto en volátiles A	< 69	> 31	> 32500	
	Alto en volátiles B			30200 - 32500	Aglomera
Subbituminoso	Alto en volátiles C			26700 - 30200	
	Subbituminoso A			24400 - 26700	
	Subbituminoso B			22000 - 24400	No aglomera
	Subbituminoso C			19300 - 22000	
Lignito	Lignito negro (A)			14600 - 19300	
	Lignito pardo (B)			< 14600	

En la figura 2 [Averitt, 1975] se puede observar el poder calorífico de los distintos tipos de carbón.

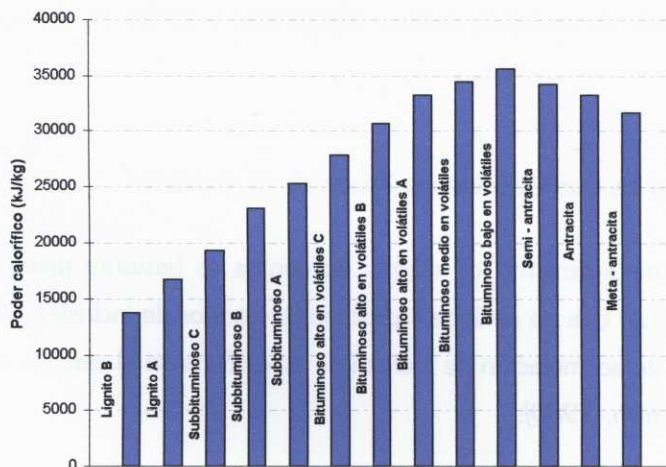
De manera resumida, se pueden describir los cuatro grandes tipos de carbón como sigue [Schobert, 1987]:

- 1.- **Lignito:** Es el rango más bajo del carbón, presenta una alta humedad y un alto contenido en materia volátil. Está considerado como un carbón de una calidad pobre, debido a su bajo poder calorífico. A causa de su alto contenido en materia volátil, se inflama fácilmente. El lignito es relativamente blando y tiene un color parduzco. Debido a su baja maduración es posible reconocer en



los depósitos de lignitos, estructuras de las plantas originales (desde estructuras celulares hasta ramas).

- 2.- **Carbón subbituminoso:** Es un rango que ha madurado lo suficiente como para no discernir la textura de la planta. Es de color negro, pero mantiene la tendencia hacia la combustión espontánea. Su mejor poder calorífico lo convierte en un carbón de buena calidad.
- 3.- **Carbón bituminoso:** Es de un color negro brillante con apariencia rayada. Los contenidos en materia volátil y en humedad son más bajos y el poder calorífico más alto que en los carbones subbituminosos. El carbón bituminoso es el único que presenta propiedades de aglomeración, lo que lo hace muy útil para la formación de coke. Los carbones bituminosos de mayor rango tienen poderes caloríficos más altos que otros.
- 4.- **Antracita:** Es el carbón de mayor rango. Presenta un contenido en volátiles muy bajo y un color negro azabache con gran brillo. Es el más denso de todos los carbones y con muy buenos poderes caloríficos.



**Figura 2.- Poder calorífico de los distintos tipos de carbón [Averitt, 1975].**

## 2.- ELEMENTOS TRAZA EN EL CARBÓN

El carbón contiene en su composición, la mayoría de los elementos presentes en la naturaleza, con concentraciones que varían en gran medida, en función de su origen geológico y maduración. Normalmente se distinguen dos grandes grupos, basados en su grado de concentración:

- Elementos mayoritarios, con concentración superior al 0.1% (>1000 ppm): Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S y Ti.
- Elementos traza, con concentración inferior al 0.1% (<1000 ppm): As, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, V, W, Zn y Zr.

Estos elementos asociados al carbón se movilizan durante la combustión, liberándose en forma de cenizas o compuestos volátiles. Aunque su presencia suele ser a nivel de trazas, las enormes cantidades de carbón usadas para la producción de energía eléctrica, hacen que ésta sea una de las fuentes de emisión más importantes. Así la combustión de carbón, se estima que es la principal fuente de emisión a la atmósfera de mercurio, molibdeno y selenio y la segunda más importante de arsénico, cromo, manganeso y antimonio [Nriagu y Pacyna, 1988].

### 2.1.- ORIGEN DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN EL CARBÓN

El enriquecimiento de ciertos elementos es bastante típico del carbón y hay que suponer que no se debe a procesos aleatorios de inclusión. Algunos de los mecanismos de acumulación de elementos específicos en el carbón, pueden ser los siguientes [Smith, 1980]:

- 1.- Un proceso sinérgico al crecimiento de la planta que conduce a la acumulación de elementos específicos.

- 2.- Acumulación por formación de complejos durante la descomposición de la materia de la planta.
- 3.- Inclusión de elementos específicos de materiales codepositados o de minerales de yacimiento cercano.
- 4.- Adsorción de elementos específicos.
- 5.- Interacción con aguas subterráneas que circulan por el yacimiento, originando un enriquecimiento o una disminución de ciertos elementos, debido a procesos redox en unas condiciones fuertemente reductoras.
- 6.- Descomposición del carbón por oxidación, produciendo zonas de enlace donde se pueden complejar metales con la materia orgánica.
- 7.- Los propios procesos de minería y manipulación previos a la combustión que van contaminando el carbón.

Los dos primeros procesos son en la mayoría de los casos los más importantes. Zubovic (1966a) afirma que existen evidencias de que los elementos traza retenidos en el tejido vegetal se incorporan en el carbón, posteriormente a la degradación de la vegetación.

Ciertos factores geológicos pueden influir en los procesos anteriores, enriqueciendo o empobreciendo los contenidos de elementos traza en el carbón:

- La dependencia de los elementos traza del carbón con respecto al pH y Eh de las aguas de la turbera original, ya que pueden producir el incremento de solubilidad, generando una mayor dispersión de los elementos o, por el contrario, la disminución de solubilidad generando la concentración de los elementos [Spears, 1987; Querol y col., 1996; Ward y col., 1996].
- La influencia de la paleogeografía. Por ejemplo, en los carbones marinos hay una mayor concentración de B, S, Cl, F [Casagrande, 1987; Price y Casagrande, 1991; Querol, 1990].

## 2.2.- ASOCIACIÓN DE LOS ELEMENTOS EN EL CARBÓN

Hace más de 60 años, Golschmidt (1935) sugería que los elementos en el carbón tenían una alta afinidad hacia la materia orgánica o inorgánica. Esta afinidad o asociación nos indica como está el elemento químicamente ligado o físicamente distribuido a través del carbón.

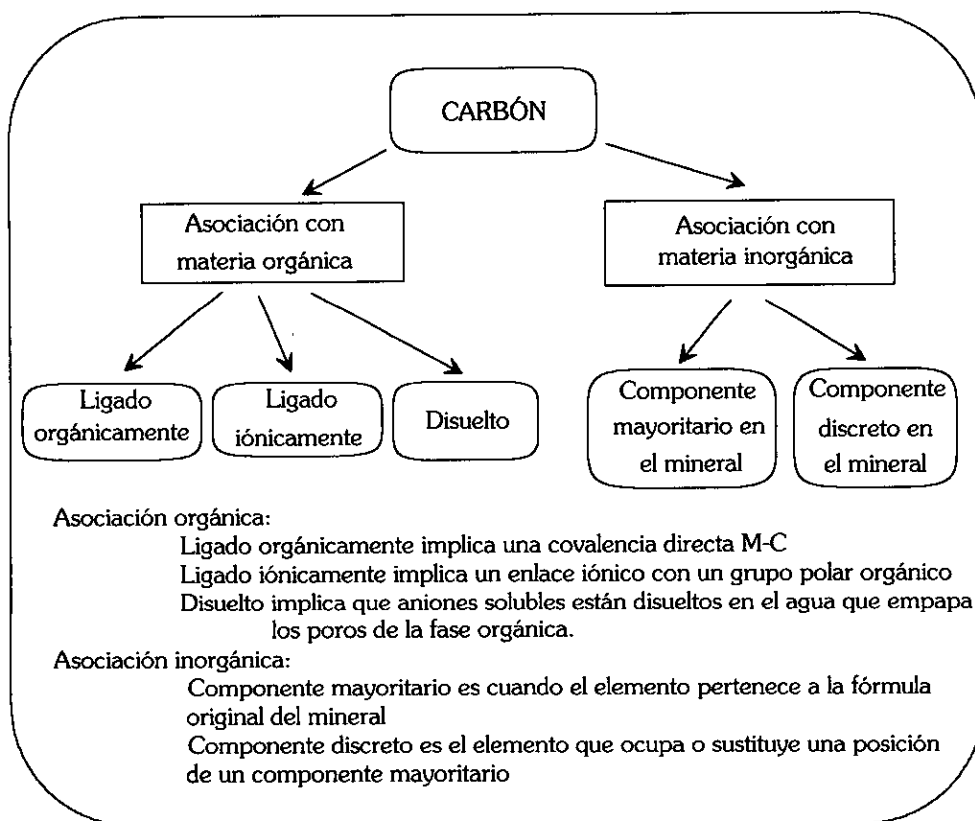
Normalmente, la asociación de los elementos en el carbón presenta una gran variabilidad, dependiendo de la cuenca y el rango del carbón. Hay una gran cantidad de estudios para definir el carácter de asociación de un elemento a una fase u otra, con resultados muy diversos, de manera que es más conveniente, hablar de asociaciones mixtas, con tendencias hacia una fase u otra. Así, Zubovic (1966b) calcula el porcentaje de afinidad para ciertos elementos con un valor numérico (tabla III).

**Tabla III.- Porcentaje de afinidad a la fase orgánica [Zubovic, 1966b].**

% de afinidad orgánica		
Ge - 87	V - 76	Mo - 40
Be - 82	Ni - 59	Cu - 34
Ga - 79	Cr - 55	Sn - 27
Ti - 78	Co - 53	La - 3
B - 77	Y - 53	Zn - 0

Finkelman (1994), indica que es importante conocer como aparecen asociados en el carbón los elementos traza, ya que esto será de gran importancia a la hora de intentar reducir su movilización durante la combustión. La forma de asociación de un elemento puede ser determinada de un modo indirecto, como la partición líquido - líquido, a partir de correlaciones estadísticas con otros elementos y a partir de características como el enriquecimiento en las cenizas. También hay sistemas directos como la mineralogía con rayos X.

En la figura 3 [Huggins y col., 1996] se presenta un esquema de las distintas formas de asociación que puede presentar un elemento en el carbón.



**Figura 3.- Esquema de las distintas formas de asociación que puede presentar un elemento en el carbón [Huggins y col., 1996].**

### a) Asociación orgánica

Los elementos traza asociados con la materia orgánica del carbón pueden estar química o físicamente ligados [Davidson y Clarke, 1996]. Swaine (1990) sugiere que los elementos traza podrían estar asociados con ciertos grupos específicos en el carbón:

- Carboxilos: - COOH.
- Fenoles e hidroxilos: - OH.
- Mercapto: - SH.
- Iminos: - NH.



Los carbones de bajo rango (lignitos y turbas) normalmente tienen una proporción más alta de elementos traza relacionados con la materia orgánica que los carbones de mayor rango [van der Flier- Keller y Fyfe, 1988]. Esto se atribuye, a la gran cantidad de oxígeno contenido en grupos funcionales, en comparación con los carbones de mayor rango que están más aromatizados. Además, los ácidos húmicos presentes tanto en las turbas como en los lignitos están considerados como importantes acumuladores y captadores de elementos traza.

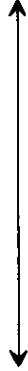
### **b) Asociación inorgánica**

La mayoría de los elementos traza están asociados primariamente a la fracción inorgánica del carbón. Su presencia se puede deber, bien a que el elemento sea un constituyente primario del mineral, o bien puede ser un elemento menor que esté sustituyendo a uno propio de la composición original. Normalmente los elementos primarios suelen estar en concentraciones superiores a lo que se considera el nivel de trazas, mientras que los sustituyentes aparecen en una menor medida.

Los elementos con asociación inorgánica suelen agruparse en calcófilos y litófilos. Los elementos calcófilos tienen una gran afinidad por el azufre, y se encuentran normalmente asociados con los minerales de sulfuros. Los elementos litófilos tienen una gran afinidad con el oxígeno y se encuentran asociados típicamente con minerales aluminosilicatados.

En la tabla IV se presentan las fases minerales más habituales y qué elementos se suelen asociar a ellas [Davidson y Clarke, 1996].

**Tabla IV.- Minerales presentes en el carbón con los elementos que se asocian a éstos [Davidson y Clarke, 1996].**

	Grupo mineral	Mineral	Elementos
<p>Más importancia</p>  <p>Menos importancia</p>	<b>Sulfuros</b>	Pirita y marcasita	As, Hg, Mn, Se, Ni, Pb, Cd, Co
		Galena	Pb, Se
		Esfalerita	Cd, Hg
	<b>Óxidos e hidróxidos</b>	Óxidos / hidróxidos de hierro	Mn, Co, Cr, Cd, As
		Cromita / Espinelas	Cr
	<b>Silicatos y aluminosilicatos</b>	Arcillas	Cr, Be, Cd, Co, Ni, Se
		Feldespatos	Pb
	<b>Carbonatos</b>	Calcita	Mn, Co, Pb
		Dolomita	Mn, Ni
		Anquerita / Siderita	Mn
	<b>Fosfatos</b>	Fosfatos	Pb

### **3.- LAS CENTRALES TÉRMICAS**

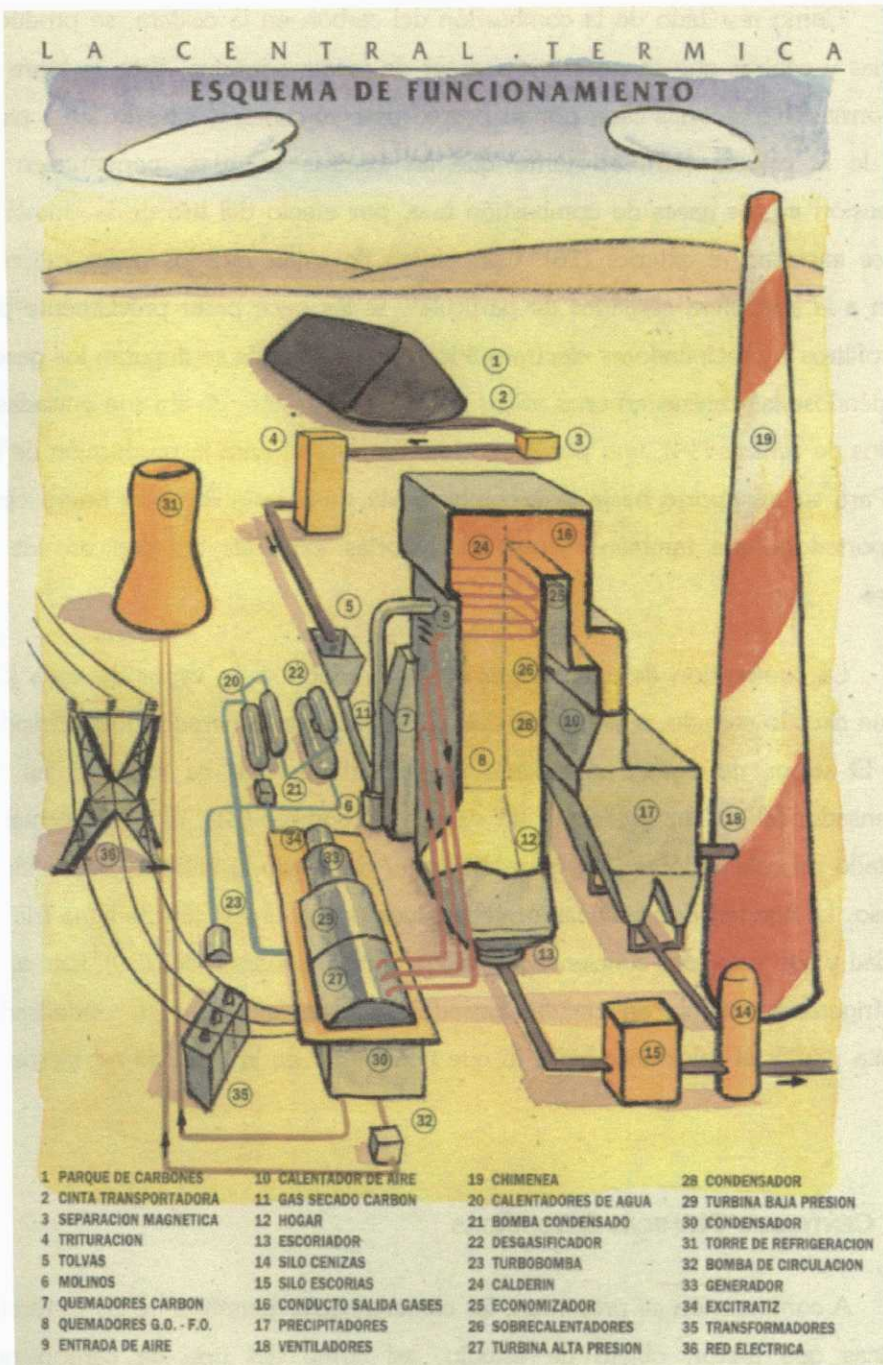
La energía eléctrica puede ser generada, a escala industrial por muy diversos medios, aunque en todos ellos (a excepción de los sistemas fotovoltaicos) se utilizan turbinas acopladas a generadores que convierten energía mecánica en electricidad. Esa energía mecánica capaz de impulsar el giro de las turbinas se puede obtener directamente (por ejemplo mediante una corriente de aire o agua), o bien de forma indirecta, gracias a la energía proporcionada por la presión del vapor de agua, calentado a temperatura suficientemente elevada. En este segundo caso, es posible concebir diversas formas de producir calor para obtener vapor, aunque en la práctica industrial se reducen a tan sólo dos: la desintegración de materiales radioactivos, y la combustión de productos adecuados, y muy particularmente carbón, petróleo y gas natural.

Las centrales térmicas pertenecen a este último grupo. De forma esquemática, su funcionamiento responde a un diseño relativamente simple: una caldera quema carbón (o menos frecuente, algún otro combustible derivado del petróleo o bien gas natural) y el calor así generado produce vapor de agua; éste entra en una turbina y hace girar su eje, que es solidario con el eje del generador que induce la corriente eléctrica.

#### **3.1.- ESQUEMA DE UNA CENTRAL TÉRMICA**

El esquema que se presenta a continuación (figura 4) corresponde a una central térmica convencional con sistema de inyección de carbón pulverizado, aplicable a todas las centrales objeto de estudio salvo la Central Térmica de Escatrón que se explicará en su apartado correspondiente.

El carbón almacenado en el parque (1) es recogido mediante máquinas combinadas (apiladoras - recogedoras) las cuales vierten el carbón en cintas (2), que lo envían a las tolvas (5) y molinos de la central (6), en donde se muele y dosifica para su impulsión a la caldera, donde se realiza la combustión (7) y (12).



**Figura 4.- Esquema de funcionamiento de una Central Térmica.**

Como resultado de la combustión del carbón en la caldera, se producen escorias y cenizas que es necesario extraer de forma continua. Esto se logra de dos formas: las escorias caen por su propio peso al cenicero situado en la parte baja de la caldera (13), en tanto que las cenizas volantes, permanecen en suspensión en los gases de combustión que, por efecto del tiro de la chimenea (19) se expulsan al exterior (16). Con objeto de evitar que los gases calientes salgan a la atmósfera cargados de partículas, se les hace pasar previamente por electrofiltros o precipitadores electroestáticos (17) en donde se depuran los gases, recogiendo las cenizas en unas tolvas para su evacuación, de ahí son enviadas a los silos de cenizas (14), uno por grupo, con capacidad para la producción de un día. Para su transporte hasta la escombrera de mina se utiliza una nueva cinta transportadora que también recoge las escorias extraídas del cenicero de la caldera.

La combustión del carbón permite la producción de vapor de agua (24) que, en circuito cerrado, acciona la turbina (27 y 29) y el generador de electricidad (33). El vapor de agua, procedente de la turbina, que es enfriado en un condensador (28) e impulsado por un sistema de bombas (21), es posteriormente calentado en calentadores (20), para alimentar de nuevo la caldera y reiniciar el proceso. La condensación del vapor se produce por la circulación de agua fría en cantidad y con velocidad suficiente por el interior del condensador (30). Este agua de refrigeración circula en circuito cerrado, que tras atravesar el condensador necesita perder el calor absorbido, lo que tiene lugar en la torre de refrigeración (31).

### **3.2.- CENTRALES TÉRMICAS ESTUDIADAS**

A continuación se presentan, las características generales de las Centrales Térmicas que fueron objeto de estudio, así como del tipo de carbón que consumen.

### a) Central Térmica de Litoral Almería

La Central Térmica de Litoral Almería (figura 5) está situada en el pueblo costero de Carboneras a 65 kilómetros de Almería. En la actualidad posee dos grupos de 550 MW, aunque durante los tres primeros muestreos tan sólo era operativo el primero de ellos. La alimentación de la central se realiza con hullas bituminosas de gran calidad, procedentes de Sudáfrica, Colombia, Venezuela, Australia e Indonesia. Las características de la mezcla de diseño son las presentadas en la tabla V.

**Tabla V.- Características del carbón de la C.T. de Litoral.**

	Carbón de diseño
Humedad	10 %
Cenizas	13 %
Volátiles	25 %
Azufre	0.6 %
Carbono	52 %

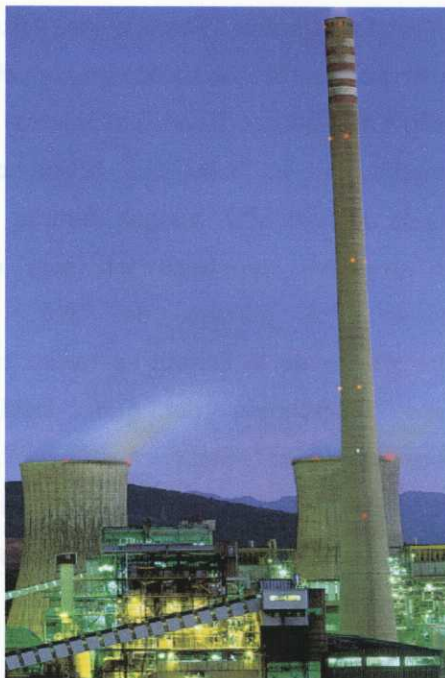


**Figura 5.- Central térmica de Litoral Almería.**



## b) Central Térmica de Compostilla II

La Central Térmica de Compostilla II (figura 6) está ubicada en Cubillos del Sil, un pequeño pueblo a 12 kilómetros de Ponferrada. Consta de cinco grupos de producción de energía, dos de 141 MW, uno de 330 MW y dos de 350 MW. Los tres primeros grupos constituyen la Fase I y los dos segundos la Fase II, cada Fase tiene su chimenea, por lo que se realizan muestreos separados en cada una. Las características del carbón de diseño son las presentadas en la tabla VI.



**Figura 6.- Central térmica de Compostilla II.**

**Tabla VI.- Características de la mezcla de carbón de la C.T. de Compostilla II.**

	Carbón de diseño
Humedad	10 %
Cenizas	30 %
Volátiles	7 %
Azufre	1.15 %
Carbono	60 %

El carbón empleado como combustible es una mezcla de antracitas (60%) y hullas pobres (40%), con bajo contenido en volátiles, procedentes del entorno minero de El Bierzo y zonas próximas, hasta un radio de 60 kilómetros. El carbón es transportado por ferrocarril y carretera hasta la Central, donde se almacena en el parque de homogeneización antes de ser vertido a las tolvas de las calderas y sus propiedades varían en función de la mina de origen.

### **c) Central Térmica de As Pontes de García Rodríguez**

La Central Térmica de As Pontes de García Rodríguez (figura 7) está situada en el municipio del mismo nombre, al nordeste de la provincia de A Coruña. Con 4 grupos de 350 MW es la Central Térmica más grande de España. Cada grupo tiene un conducto de salida de gases independiente canalizados por una chimenea común. Ésta con sus 356 metros actúa como si fuera un único foco emisor, pero en la plataforma de muestreo situada a 215 metros de altura es posible tomar muestras de cada conducto por separado, por lo que cada vez se analizará un grupo distinto.



**Figura 7.- Central térmica de As Pontes de García Rodríguez.**



El carbón de alimentación de la Central es, aproximadamente, una mezcla al 50% en base térmica, compuesto por lignito pardo de la mina situada al pie de la Central y de hulla subbituminosa de importación, proveniente bien de Wyoming (Estados Unidos), bien de Indonesia. Las características de cada carbón se presentan en la tabla VI, destaca que frente al alto contenido en azufre del lignito local, las hullas tienen muy baja concentración de azufre, para así controlar las emisiones de SO<sub>2</sub>

**Tabla VI.- Características del carbón de la C.T. de As Pontes.**

	As Pontes	Wyoming (EEUU)	Indonesia
Humedad	41 %	26 %	23 %
Cenizas	21 %	5 %	1 %
Volátiles	21 %	33 %	36 %
Azufre	2.5 %	0.3 %	0.1 %
Carbono	17 %	36 %	40 %

#### **d) Central Térmica de Teruel - Andorra**

La Central Térmica de Teruel (figura 8) está situada en el termino municipal de Andorra (Teruel). Esta Central consta de tres grupos, con una potencia instalada de 350 MW cada uno.

Las características de los carbones empleados, tanto el local como el de importación se presentan en la tabla VII. El principal combustible de alimentación de la Central lo constituyen los lignitos negros y las hullas subbituminosas de la zona de Teruel. Como se trata de carbón de baja calidad, debe ser mezclado en el parque de homogeneización con otros carbones de

**Tabla VII.- Características del carbón de la C.T. de Teruel.**

	Local	Importación
Humedad	20 %	9 %
Cenizas	30 %	9 %
Volátiles	24 %	26 %
Azufre	5.5 %	0.5 %
Carbono	26 %	56 %

mayor calidad y, sobre todo, menor contenido en azufre, procedentes de otras minas españolas o, principalmente, de otros países (Sudáfrica, Colombia, Venezuela,...).

Es de destacar que esta Central está preparada para que en ocasiones especiales se queme hasta un 25% en base térmica de gas natural.



***Figura 8.- Central térmica de Teruel - Andorra.***

### **e) Central Térmica de Lecho Fluidizado (CTLF) a Presión de Escatrón**

La Central Térmica de Lecho Fluidizado a Presión de Escatrón (figura 9) está ubicada en el pequeño pueblo del mismo nombre, en el sur de la provincia de Zaragoza a orillas del río Ebro. Dista tan sólo unos 60 kilómetros de la Central Térmica de Teruel.

Esta Central construida como planta piloto, tan sólo tiene una potencia instalada de 80 MW, pero ésto se debe a que emplea un sistema no convencional de combustión del carbón.



**Figura 9.- Central térmica de lecho fluidizado a presión de Escatrón.**

En el sistema de lecho fluido a presión, la combustión se realiza en un lecho o masa fluida formada por el propio carbón, sus cenizas y un absorbente del azufre (habitualmente caliza). La temperatura de combustión se sitúa en torno a los 850 °C (frente a los 1500 °C convencionales), a la cual se maximiza la captación de azufre en la caliza. Con esta baja temperatura se consigue también reducir las emisiones de los óxidos de nitrógeno. Otra ventaja de este modelo de central es



que la combustión en lecho fluido a presión, ofrece la posibilidad de instalar un ciclo combinado en la generación eléctrica en el cual se incorpora una turbina de gas junto con la turbina de vapor convencional. Ésto mejora significativamente el rendimiento del proceso de combustión. Además el tamaño de la instalación es notablemente menor.

La alimentación es una mezcla de carbón y caliza en una proporción aproximada de 0.6 kilogramos de caliza por kilogramo de carbón. Esta proporción varía en gran medida en función del contenido en azufre del carbón.

El carbón empleado proviene de las minas de la zona de Teruel y Mequinenza con un alto contenido en azufre. Las características se pueden observar en la tabla VIII. Con este sistema se consiguen retenciones en las emisiones de azufre de hasta un 95%, según las condiciones de operación.

**Tabla VIII.- Características del carbón de la C.T. de Escatrón.**

Carbón de diseño	
Humedad	19 %
Cenizas	21 %
Volátiles	37 %
Azufre	7 %
Carbono	23 %

#### **4.- CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS OBJETO DE ESTUDIO**

Dentro de los 189 contaminantes potencialmente nocivos para el aire, listados por la legislación de Estados Unidos, hay 13 metales, que aparecen con niveles de trazas en el carbón, de los cuales se han escogido 11 para este estudio: arsénico (As), berilio (Be), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), mercurio (Hg), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb), antimonio (Sb) y selenio (Se), se une también el zinc (Zn) por ser un habitual trazador de contaminación. No se han incluido el torio (Th) y el uranio (U), por presentar una problemática distinta al objeto de este estudio. Entre los 189 contaminantes listados, también se incluyen el cloro (Cl) y el flúor (F) debido a los problemas que pueden acarrear sus emisiones, por lo que se suman a los elementos a estudiar.

#### **4.1.- MODO DE ASOCIACIÓN EN EL CARBÓN DE LOS ELEMENTOS ESTUDIADOS**

Se presenta a continuación la forma de asociación más habitual para cada uno de los 14 elementos estudiados.

##### **Arsénico (As)**

La asociación del arsénico con la pirita (FeS) ya se reflejó a principios de este siglo [Chapman, 1901], posteriormente se sugirió una asociación orgánica, en ocasiones de menor importancia [Duck y Himms, 1951 y Noble, 1972] y notable en otros [Huggins y col., 1996], también aparece asociado con arcillas [Kirsch y col. 1968] y carbonatos [Palmer y Filby, 1983].

##### **Berilio (Be)**

Es un elemento que presenta una asociación orgánica, pocos elementos presentan una afinidad a esta fase tan marcada. Su concentración suele ser inversa al contenido en cenizas [Finkelman, 1981], no obstante en ocasiones puede sustituir al aluminio en ciertas arcillas [Deul y Anell, 1956].

##### **Cadmio (Cd)**

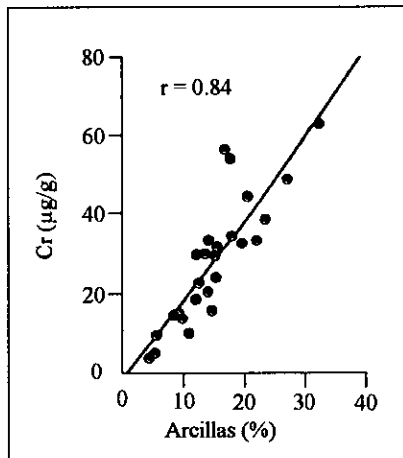
Normalmente se encuentra asociado con la esfalerita (ZnS) [Gluskoter y Lindahl, 1973], en ocasiones aparece asociado con otros minerales, como carbonatos [Kirsch y col., 1980], pirita [Swaine, 1990], pero se pueden considerar casos excepcionales.

##### **Cobalto (Co)**

El cobalto se encuentra asociado principalmente a los sulfuros, especialmente a la pirita [Querol y col., 1995], sin embargo en carbones de bajo rango no está tan claro, ya que también puede estar asociado a otros minerales [Finkelman, 1985] e incluso a la fase orgánica [Finkelman, 1992].

### Cromo (Cr)

No está muy claro a que fase se asocia el cromo, ya que se han encontrado resultados muy diversos. Cuando presenta concentraciones muy altas suele aparecer asociado a la cromita ( $\text{FeCrO}_4$ ) [Ruppert y col., 1991], normalmente no aparece con ningún otro mineral. En ocasiones se asocia con arcillas [Querol y col., 1992] (figura 10) o con la materia orgánica [Given y Miller, 1987], pero nunca de una manera muy clara.



**Figura 10.- Relación entre el contenido en minerales arcillosos y concentración de cromo en el carbón** [Querol y col., 1992].

### Mercurio (Hg)

El mercurio se encuentra en el carbón principalmente como  $\text{HgS}$  disuelto en la pirita, y en ocasiones, en carbones con alto contenido, asociado a la fase orgánica [Finkelman y col., 1990; Bool y Helble, 1995].

### Manganeso (Mn)

Normalmente se encuentra asociado a carbonatos, sustituyendo al hierro como constituyente traza [Finkelman, 1981].

### Níquel (Ni)

Con el níquel no se puede hablar de un caso general de asociación, ya que se encuentran resultados muy diversos. Normalmente suele asociarse a sulfuros [Finkelman, 1981] o a la materia orgánica [Swaine, 1980].

### **Plomo (Pb)**

Aparece principalmente como sulfuro, la galena (PbS) es la forma más habitual de encontrar el plomo en el carbón [Bethell, 1962].

### **Antimonio (Sb)**

Normalmente se encuentra en solución sólida en la pirita o como sulfuro ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) disperso en la materia orgánica [Gluskoter, 1975]. Algo de antimonio puede aparecer ligado a la materia orgánica [Lyons y col., 1989].

### **Selenio (Se)**

El selenio está asociado normalmente a la materia orgánica [Dreher y Finkelman, 1992]. También una pequeña, aunque importante parte, está asociada a sulfuros, donde sustituye al azufre [Wandles, 1957 y Wedepohl, 1972].

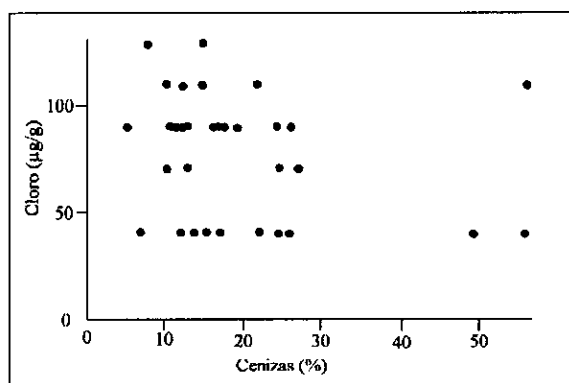
### **Zinc (Zn)**

El zinc generalmente aparece asociado a la fase inorgánica, principalmente a sulfuros [Huggins y Huffman, 1996], aunque en ocasiones no presenta un comportamiento definido sin decantarse hacia ninguna de las dos fases [Georgakopoulos y col., 1994].

### **Cloro (Cl)**

El cloro, suele aparecer asociado a la materia orgánica y se observa buena correlación entre ambos para la mayoría de los tipos de carbón [Martínez Tarazona y col., 1988; Mukhopadhyay y col., 1998]. Tan sólo en los carbones de alto contenido en carbono (>85%), se observa una disminución en la concentración de cloro, respecto al porcentaje de materia orgánica. Ésto es debido a que en el carbón, al incrementar su rango de maduración disminuye la cantidad

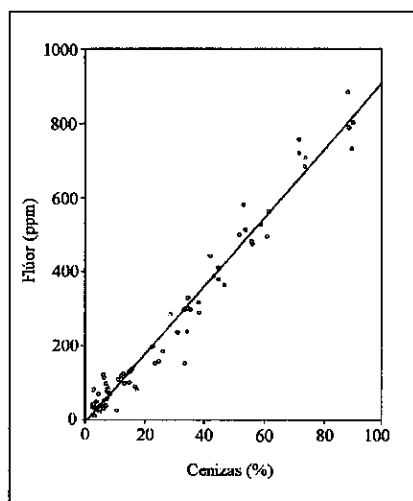
y tamaño de poros, lo que dificulta las penetraciones de iones inorgánicos y por tanto hay un porcentaje de cloro salino que no es incorporado [Martínez Tarazona y Cardín, 1990]. Por contra, no aparece ninguna relación entre los contenidos de cenizas y cloro, tal y como se puede observar en la figura 11 [Davidson y Clarke, 1996].



**Figura 11.- Relación entre el porcentaje de cenizas y el contenido en cloro en el carbón [Davidson y Clarke, 1996].**

## Flúor (F)

Finkelman (1988) sugiere que la forma de asociación del flúor no está clara, presentando diferentes afinidades, incluyendo minerales tales como el fluorapatito. Martínez Tarazona y col. (1994) presentan una clara asociación del flúor a la fase inorgánica (figura 12), y encuentra coeficientes de correlación muy buenos (hasta 0.999), al relacionar la concentración de flúor en el carbón y el contenido en cenizas de éste, independientemente del rango de maduración.



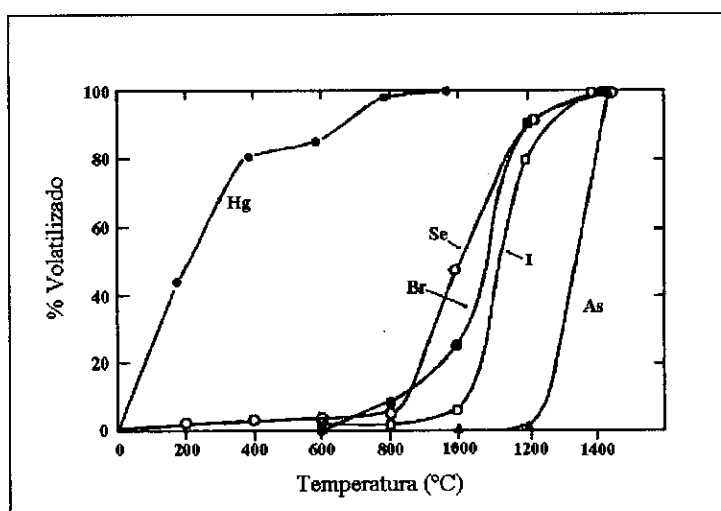
**Figura 12.- Relación entre el porcentaje de cenizas y el contenido en flúor del carbón [Martínez Tarazona y col., 1994].**



## 4.2.- COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN EL PROCESO DE COMBUSTIÓN

A las temperaturas normales de combustión (entre 1300 y 1600 °C) muchos elementos de bajo punto de ebullición son volatilizados, bien en forma elemental, bien formando compuestos volátiles. Algunos permanecen casi en su totalidad en la fase gas de la chimenea, otros inmediatamente después de la combustión sufren un complejo ciclo gobernado por procesos de fusión, volatilización, condensación y coalescencia que conduce a la formación de las finas partículas de la ceniza o las más gruesas de la escoria.

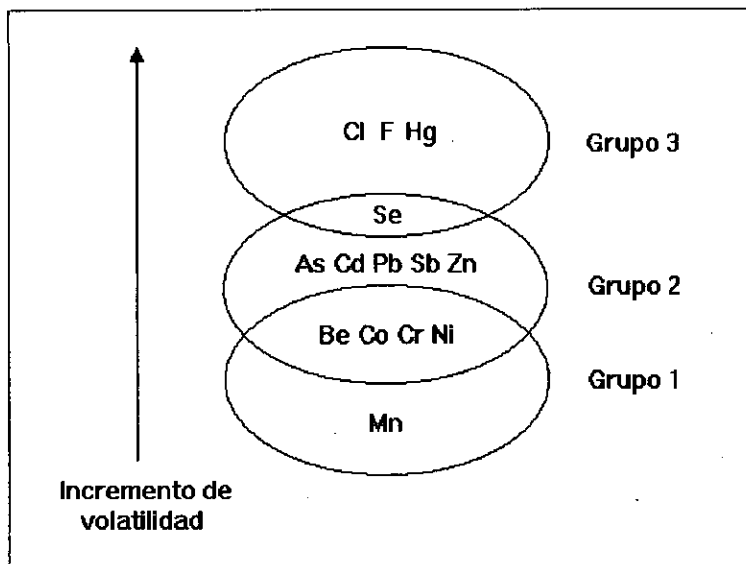
La volatilización de los elementos depende no sólo de la temperatura (figura 13), sino también de la concentración inicial del elemento en el carbón, su asociación y de las propias características de la matriz. Los elementos asociados a la fase orgánica, tienen una probabilidad mayor de ser transferidos al estado vapor durante el proceso de combustión, que un compuesto similar asociado con la fracción mineral [Smith, 1980].



**Figura 13.- Volatilidad de distintos elementos en función de la temperatura [Smith, 1980].**

Normalmente [Klein y col., 1975; Conzernius y col., 1984; CERCHAR, 1985; Meij y col., 1985], se definen tres grupos en función del comportamiento durante la combustión, grupos que Clarke y Sloss (1992) presentan de modo gráfico (figura 14):

- Clase I: Pertenecen a esta categoría aquellos elementos de baja volatilidad, incluso a elevadas temperaturas (1200 - 1600 °C). Normalmente se concentran en residuos gruesos (escorias) o cenizas superiores a 2  $\mu\text{m}$ , suelen configurar este grupo los elementos litófilos.
- Clase II: Pertenecen a esta categoría, elementos que son vaporizados, pero que luego condensan, tendiendo a concentrarse en partículas finas.
- Clase III: Se engloban aquí los elementos de gran volatilidad que permanecen en su mayor parte en la fase gas y pueden llegar a ser emitidos por la chimenea. Tanto los elementos que conforman la Clase II como la Clase III son los denominados calcófilos.

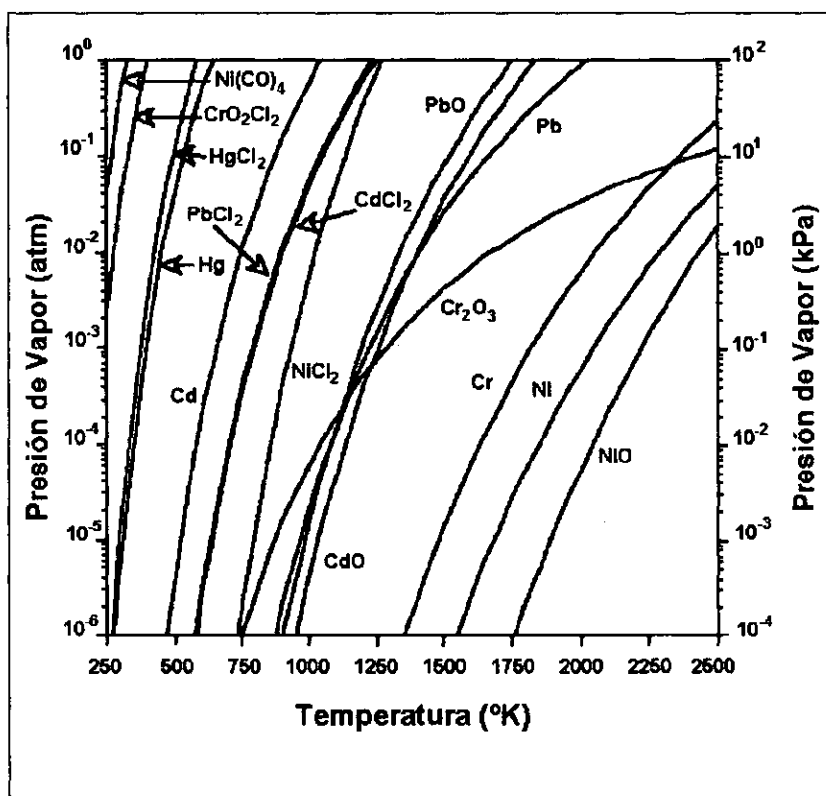


**Figura 14.- Clasificación de los elementos en función de su volatilidad**  
[Clarke y Sloss, 1992].

Otros autores [Sabbioni y Goetz, 1983] indican que hay que prestar una mayor atención a la forma química en la que se emite el elemento. Page y col. (1979) ordenan las distintas especies químicas en base a su volatilidad relativa:

- Estado elemental:  $\text{Hg} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Sb} > \text{Tl} > \text{Mn} > \text{Sn} = \text{Cu} > \text{Ga} = \text{Ge}$
- Sulfuros:  $\text{As} = \text{Hg} > \text{Sn} = \text{Ge} > \text{Cd} > \text{Sb} = \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} = \text{Co} = \text{Ni} = \text{Mn}$
- Óxidos, sulfatos, carbonatos, silicatos y fosfatos:  $\text{As} = \text{Hg} > \text{Cd} > \text{Pb} = \text{Bi} = \text{Tl} > \text{Ag} = \text{Zn} > \text{Cu} = \text{Ga} > \text{Sn} > \text{Li} = \text{Na} = \text{K}$

En la figura 15 [Linak y Wendt, 1993] se puede observar como varía la volatilidad de una serie de metales en función de la forma química que presentan.



**Figura 15.- Variación de la volatilidad de distintos metales traza en función de su forma química [Linak y Wendt, 1993].**

En el proceso de combustión es tan importante el estudio de la volatilidad de los elementos como estudiar su distribución en las partículas formadas.

### Factores de enriquecimiento

El carbón, como se ha indicado, está formado por una fase orgánica y otra mineral, suponiendo una combustión completa, la fase orgánica se “quema” desprendiendo  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , quedando la fase inorgánica a partir de la que se forman la ceniza y la escoria. Si la concentración del elemento de interés, en la ceniza o la escoria es mayor de lo que era en la parte mineral del carbón, hablamos de enriquecimiento; si es menor, de empobrecimiento.

Para calcular los factores de enriquecimiento (FE) Meij y col. (1985) emplearon la siguiente ecuación:

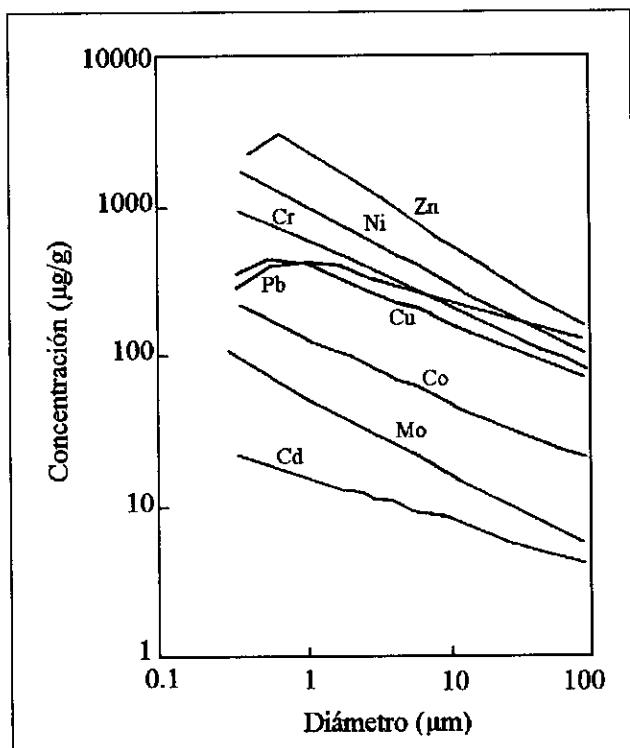
$$FE = \frac{(C_x)_{\text{ceniza}}}{(C_x)_{\text{carbón}}} \times \frac{\% \text{ de ceniza en el carbón}}{100}$$

Donde  $C_x$  es la concentración del elemento x en la ceniza - escoria o en el carbón.

Otros autores [Querol y col., 1995] emplean la ecuación presentada por Gordon y Zoller (1973) para evitar variabilidades debidas a la humedad del carbón o el contenido de carbono inquemado en ceniza y escoria. Esta ecuación normaliza el cálculo en base a un elemento considerado no volátil en las condiciones de combustión. Este elemento, generalmente es el aluminio y la ecuación queda de la siguiente manera:

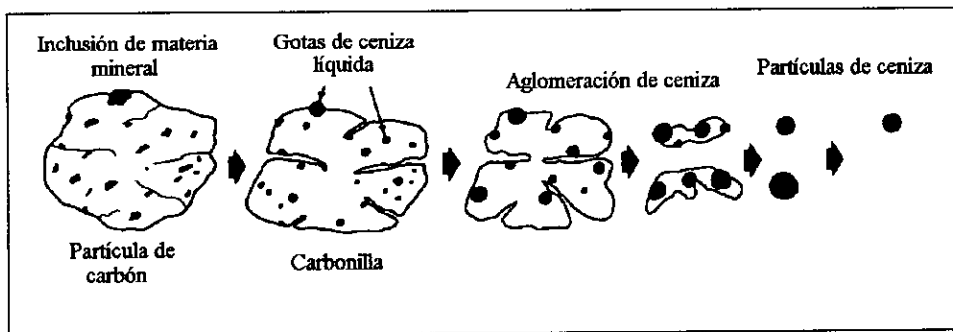
$$FE = \frac{(C_x/C_{Al})_{\text{ceniza}}}{(C_x/C_{Al})_{\text{carbón}}}$$

La distribución de los elementos traza sobre los diferentes tipos de partículas no es uniforme, siendo las partículas pequeñas las que presentan mayores concentraciones (figura 16).



**Figura 16.- Variación en la concentración de diferentes metales en función del diámetro de la partícula [Teixeira y col., 1992].**

En la combustión, las partículas de carbón (figura 17) empiezan a ser consumidas, al tiempo, con el calor, la fase mineral funde y se empieza a aglomerar. Finalmente, cuando el carbono ha sido consumido, quedan unas pequeñas partículas minerales que al disminuir la temperatura vuelven a solidificar.



**Figura 17.- Proceso de combustión de las partículas de carbón [Smith, 1980].**

Al tiempo, el comportamiento de los elementos traza es el siguiente: al aumentar la temperatura, éstos son volatilizados, algunos muy refractarios enseguida condensan sobre las primeras partículas de incipiente formación, mientras que otros más volátiles permanecen en fase gas hasta las últimas etapas, donde la temperatura ya disminuye, condensando en ese momento sobre las partículas presentes en el lecho o incluso escapando con la corriente gaseosa.

Los elementos de baja volatilidad que condensan rápidamente, se depositan sobre la superficie de las partículas de los primeros estadios cuando éstas aún son pequeñas. Como estas primeras partículas se han formado rápido, tienen tiempo a aglomerarse con otras, formando partículas más gruesas y presentan así, un enriquecimiento en elementos poco volátiles que van a estar distribuidos en todo el interior de las partículas. Los elementos más volátiles condensan cuando las temperaturas son más bajas, en ese momento hay partículas pequeñas de reciente formación y partículas más gruesas de condensación rápida.

Debido a la mayor superficie específica de las partículas pequeñas, los elementos van a ser enriquecidos en estas partículas de menor tamaño y tanto en éstas como en las mayores van a quedar depositadas principalmente en su superficie. Esto es muy importante, ya que a la hora de realizar la digestión de las partículas, va a ser mucho más sencillo movilizar los elementos volátiles depositados en la superficie, que los elementos refractarios situados en el interior.

Es importante tener en cuenta los diferentes factores de enriquecimiento, ya que los sistemas de retención de partículas, como los precipitadores electrostáticos de los que están provistos todas las centrales objeto de estudio, presentan una eficacia que depende del tamaño de partícula. Son las menores de 3  $\mu\text{m}$  de diámetro las que escapan en una mayor proporción, tal y como se puede comprobar en la tabla IX [Smith, 1987], incluso elementos muy volátiles como el cloro o el mercurio son emitidos casi en su totalidad [Smith y col., 1980].

**Tabla IX.- Eficiencia en la retención de partículas por diferentes sistemas de control [Smith, 1987].**

Sistema de control de partículas	Eficiencia en la retención de partículas (%)			
	< 1 $\mu\text{m}$	1-3 $\mu\text{m}$	3-10 $\mu\text{m}$	> 10 $\mu\text{m}$
Electrofiltros de alta eficiencia	96.5	98.25	99.1	99.5
Filtros	96.0	99.75	> 99.95	> 99.95
Lavador Venturi	71.0	99.5	> 99.8	> 99.8
Lavador de media eficiencia	26.0	77.0	98.0	99.6
Ciclón múltiple	11.0	54.0	85.0	95.0
Ciclón de media eficiencia	0.25	12.0	50.0	70.0

#### 4.3.- PROBLEMÁTICA CAUSADA POR LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

Dentro de los elementos traza presentes en el carbón, algunos, en su emisión, pueden causar ciertos problemas. Aquí hay que distinguir entre los elementos metálicos y los compuestos halogenados (cloro y flúor) por presentar problemáticas bien diferenciadas.

##### a) Metales traza

Numerosos estudios han examinado la toxicidad metálica, debido a su carácter mutágeno y carcinogénico, daño en distintos órganos (hígado, pulmones, ...) y en distintos sistemas (nervioso, reproductivo, inmune, ...). Goyer (1991) en una revisión sobre los efectos tóxicos de los metales clasifica éstos en grupos (tabla X).

Vouk y Piver (1983) en su revisión sobre las características carcinogénicas y mutagénicas de las emisiones de metales en la combustión de combustibles fósiles, identifica un grupo en el que se incluyen el arsénico, berilio, cadmio, cromo, níquel y posiblemente antimonio y selenio como potenciales

carcinogénicos. Ren y col. (1997) encuentran una relación clara entre el contenido de metales en suero y pelo con el cáncer de pulmón.

**Tabla X .- Clasificación de los metales en función de su carácter tóxico**  
[Goyer, 1991].

Metales muy tóxicos con múltiples efectos					Metales esenciales con potencial tóxico				Metales de toxicidad baja	
As	Be	Cd	Cr	Hg	Co	Mn	Se	Zn	y	Sb y otros
		Ni	Pb				otros			

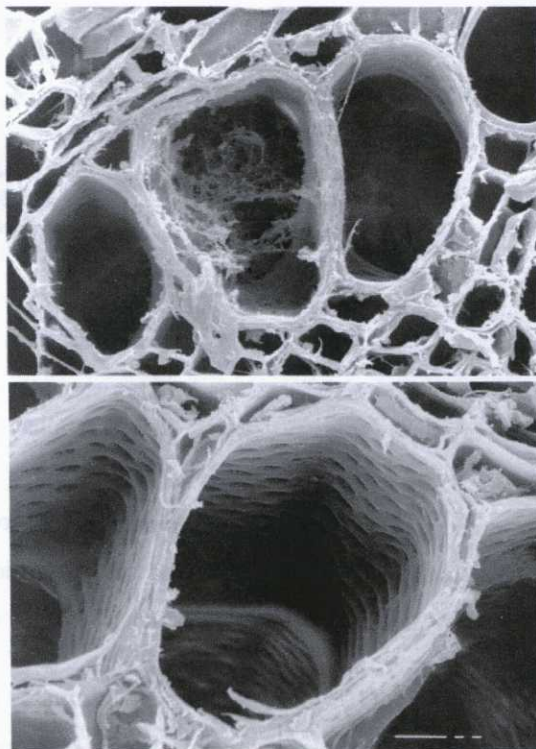
Un problema añadido que presentan los metales es que no son biodegradables, una vez adsorbidos o ingeridos por los seres vivos, tienden a bioacumularse hasta su excreción. Entre ellos, destaca el mercurio por su alta capacidad para la bioacumulación. Por lo que bajas concentraciones en el medio pueden redundar en niveles elevados en los seres vivos presentes en él.

Anguissola Scotti y col. (1999) presentan los intervalos de concentración en los que el cadmio (2.5 - 10 ppm en materia seca), el níquel (20 - 30 ppm materia seca) y el zinc (150 - 200 ppm m.s.) resultan tóxicos para las plantas. Con concentraciones menores ya se observan efectos negativos como deposiciones y malformaciones en los vasos de xilema en tallos de judía contaminadas por cadmio (figura 18), comparando con plantas sin tratamiento con cadmio [Barceló y Poschenrieder, 1989].

En el ser humano, las principales vías de entrada de metales traza, son la ingestión y la inhalación.

El hombre, al estar en la parte superior de la cadena trófica, sufre en gran medida, el proceso de bioacumulación, ya que al subir un peldaño en la pirámide de predación, las concentraciones de metales en los organismos se ven incrementadas.

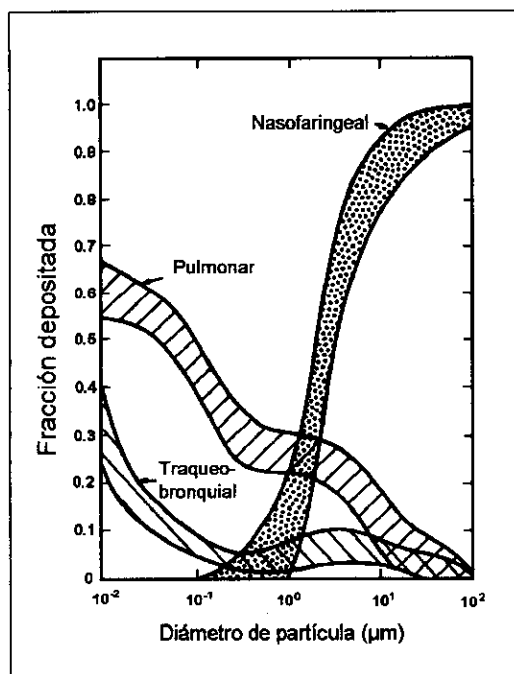




**Figura 18.- Microfotografía de barrido, en la que se observa, el efecto tóxico causado por el cadmio en vasos de xilema en tallos de judía (arriba), comparando con plantas sanas (abajo) [Barceló y Poschenrieder, 1989].**

En la inhalación influye en gran manera el diámetro de partícula, ya que son las de menor tamaño las que penetran mejor en el sistema respiratorio (figura 19), que sumado a que presentan una mayor concentración de metales, las convierte en mucho más tóxicas [Natusch y col., 1974].

Kubitschek y col. (1980) y Georgakopoulos y col. (1992) destacan el carácter mutagénico y carcinogénico que presentan las partículas generadas en la combustión del carbón.



**Figura 19.- Penetración de partículas en el sistema respiratorio humano en función de su diámetro [Natusch y col., 1974].**

## b) Compuestos halogenados

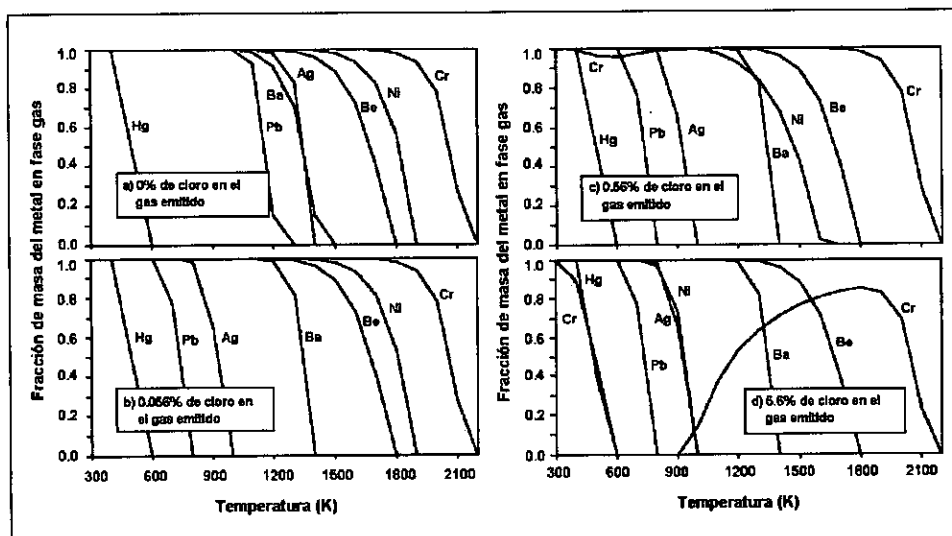
Dentro de los compuestos halogenados destacan el cloro y el flúor por presentar una concentración mucho más elevada que los demás.

Ambos, son importantes oxidantes troposféricos, tienen influencia en la lluvia ácida y en la volatilidad de los elementos pesados y generan corrosión en calderas y conductos de salida de gases.

Su carácter oxidante y su influencia en la lluvia ácida son efectos menores ya que hay otros compuestos más importantes.

Más a tener en cuenta es su influencia sobre otros elementos presentes en la combustión. En la figura 20 presentada por Linak y Wendt (1993) se puede

observar como al incrementar la concentración de cloro, aumenta la volatilidad de los metales, favoreciendo que éstos sean expulsados por la chimenea. Ésto reduce notablemente la eficacia de los sistemas de control, que normalmente no presentan una buena eficiencia para compuestos en fase gas

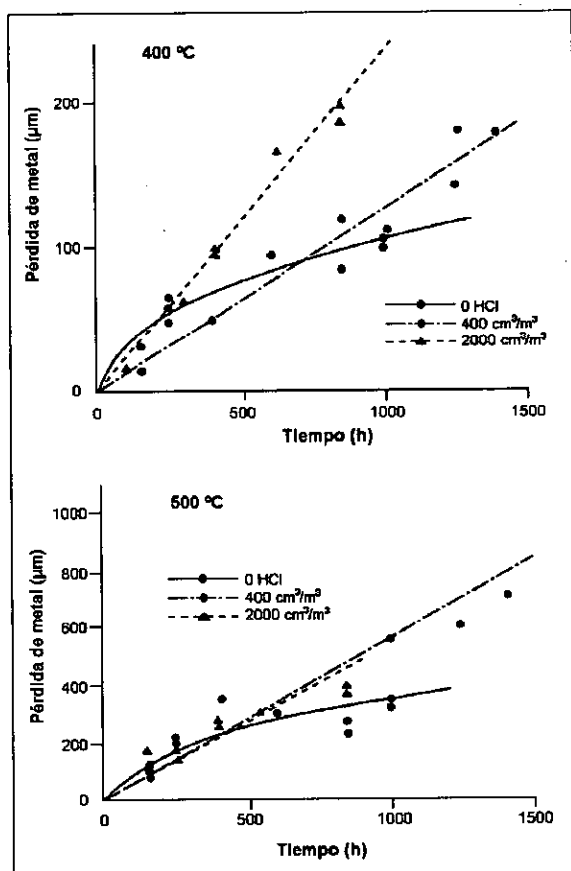


**Figura 20.- Variación en la volatilidad de diferentes metales en función de la concentración de cloro presente en la emisión gaseosa**  
[Linak y Wendt, 1993].

Pero la principal atención, por parte de los investigadores, es la influencia de estos compuestos en la corrosión [Zharov, 1995]. Llegando al punto de que hay millones de toneladas de carbón en todo el mundo (Estados Unidos, Inglaterra, Polonia, República Checa, Rusia, Ucrania, ...) sin explotar, a causa de sus altos contenidos salinos [Shendrik y col., 1995]. Está generalmente aceptado que cuando la concentración de cloro supera el 0.25% en el carbón, ésto acarrea importantes problemas tecnológicos, pero carbones con un contenido inferior también pueden llegar a causar problemas a lo largo del proceso de combustión [Jiménez y col., 1999].

En estudios con calderas a nivel de planta piloto, se ha observado como el incremento en la concentración de cloro en el carbón, aumenta la corrosión

(figura 21). Sin embargo, este efecto no está tan claro en grandes centrales térmicas, así Gibb y Angus (1983) y Latham y col. (1991) encuentran una relación directa entre el contenido en cloro del carbón y la corrosión, mientras que otros estudios, como los de Campbell y col. (1994) y Wright y col. (1995) no han demostrado una relación tan clara.



**Figura 21.- Influencia en la corrosión, de distintas concentraciones de cloro, a distintas temperaturas [Brooks y Meadowcroft, 1983].**

## 5.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Committee D-5 on coal and coke (1984). "ASTM Standards on coal and coke". Ed. *American Society for testing and materials*.
- ANGUISSOLA SCOTTI, I.; SILVA, S. y BAFFI, C. (1999). "Effects of fly ash pH on the uptake of heavy metals by chicory". *Water, Air and Soil Pollution*. 109, 397-406.
- AVERITT, P. (1975). "Coal resources of the United States, January 1, 1974". *U.S. Geological Survey Bulletin*. 1412.
- BARCELÓ, J. y POSCHENRIEDER, CH. (1989). "Estrés vegetal inducido por metales pesados". *Investigación y Ciencia*. 154, 54-63.
- BETHELL, F.V. (1962). "The distribution and origin of minor elements in coal". *British coal utility Research Association Bulletin* 26, 401-430.
- BOOL, L.E. y HELBLE, J.J. (1995). "A laboratory study of the partitioning of trace elements during pulverized coal combustion". *Energy & Fuels*. 9, 880-887.
- BROOKS, S. y MEADOWCROFT, D.B. (1983). "The influence of chlorine on the corrosion of mild and low alloy steels in sub-stoichiometric combustion gases" en MEADOWCROFT, D.B. y MANNING, M.I. "Corrosion resistant materials for coal conversion systems". Ed. *Applied Science Publishers*, London, UK. 105-120.
- CAMPBELL, J.A.; DOANE, E.P. y ABBOTT, M.F. (1994). "Successful experience burning high chlorine Illinois coals" en CHIANG, S.H. "Proceedings of the eleventh annual international Pittsburgh coal conference". Ed. *University of Pittsburgh*. Pittsburgh, USA. 371-377.

- CASAGRANDE, D.J. (1987). "Sulphur in peat and coal" en SCOTT, A.C. "Coal and coal bearing strata: recent advances". Ed. *Geological Society. Special Publication*. 32, 87-106.
- CERCHAR (1985). "Etude des conditions de formation et d'évolution des polluants en traces lors de la combustion du charbon dans les foyers industriels". EUR 9659 FR, Brussels, Belgium, Commission of the European Communities.
- CHAPMAN, A.C. (1901). "Arsenic in coal and coke". *The Analyst*. 26, 252-256.
- CLARKE, L.B. y SLOSS, L.L. (1992). "Trace elements: from coal combustion and gasification". Ed. *IEA Coal Research*.
- CONZEMIUS, R.J.; WELCOMER, T.D. y SVEC, H.J. (1984). "Elemental partitioning in ash depositions and material balances for a coal burning facility by spark source mass spectrometry". *Environmental Science and Technology*. 18 (1), 12-18.
- DAVIDSON, R.M. y CLARKE, L.B. (1996). "Trace elements in coal. Perspectives". Ed. *IEA Coal Research*. London, UK.
- DAVISON, R.L.; NATUSCH, D.F.S. y WALLACE, J.R. (1974). "Trace elements in fly ash: Dependence of concentration on particle size". *Environmental Science & Technology*. 8 (13), 1107-1113.
- DEUL, M. y ANNELL, C.S. (1956) "The occurrence of minor elements in ash of lower rank coals from Texas, Colorado, North Dakota and South Dakota". *U.S. Geological Survey Bulletin* 1036-H, 155-167.
- DREHER, G.B. y FINKELMAN, R.B. (1992). "Selenium mobilization in a surface coal mine, Powder River Basin, Wyoming, USA". *Environmental Geological Water Science* 19 (3), 155-167.

- DUCK, N.W. y HIMMS, G.W. (1951). "On arsenic in coal and its mode of occurrence". *Fuel*. 30 (12), 267-271.
- ELLIOT, M.A. y YOHE, G.R. (1981). "The coal industry and coal research and development in perspective" en ELLIOT M.A. "Chemistry of coal utilization, second supplementary volume". Ed. John Wiley & Sons. New York, USA.
- FINKELMAN, R.B. (1981). "Modes of occurrence of trace elements in coal". U.S. Geol. Surv. Open - file Report, 81-99.
- FINKELMAN, R.B. (1985). "Mode of occurrence of accessory sulfide and selenide minerals in coal" en A.T. CROSS "Proceedings to Neuvieme congress international de Stratigraphic et de Geologic du Carbonifere. Cante Renda". 4, 407-412.
- FINKELMAN, R.B. (1988). "The inorganic geochemistry of coal: a scanning electron microscopy view". *Scanning Microscopy*. 2 (1), 97-105.
- FINKELMAN, R.B.; PALMER, C.A.; KRASNOW, M.R.; ARUSCAVAGE, P.J.; SELLERS, G.A. y DULONG, F.T. (1990). "Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Premium coal samples". *Energy & Fuels*. 4, 755-766.
- FINKELMAN, R.B. (1992). "Modes of occurrence of sulfide minerals and chalcophile elements in several high sulfur Czechoslovakian coals". 29th International Geology Congress Abstracts Vol 1/3 (216).
- FINKELMAN, R.B. (1994). "Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence". *Fuel Processing Technology*. 39, 21-34.
- GEORGAKOPOULOS, A.; KASSOLI - FOURNARAKI, A. y FILIPPIDIS, A. (1992). "Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from the

- Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problems in human health". *Trends in Mineral.* 1, 301-305.
- GEORGAKOPOULOS, A.; FILIPPIDIS, A. y KASSOLI FOCOMARAKI, A. (1994). "Morphology and trace element contents of the fly ash from Main and Northern lignite fields, Ptolemais, Greece". *Fuel.* 73 (11), 1802-1804.
- GIBB, W.H. y ANGUS, J.G. (1983). "The release of potassium from coal during bomb combustion". *Journal of the Institute of Energy.* 56 (428), 149-157.
- GIVEN, P.H. y MILLER, R.N. (1987). "The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. III. Trace elements in four lignites and general discussion of all data from this study". *Gecchimica et Cosmochimica Acta.* 51, 1843-1853.
- GLUSKOTER, H.J. y LINDAHL, P.C. (1973). "Cadmium: mode of occurrence in Illinois coal". *Science.* 181 (4096), 264-266.
- GLUSKOTER, H.J. (1975). "Mineral matter and trace elements in coal". *Advances in chemistry, Series American Chemical Society.* 141, 1-22.
- GOLSCHMIDT, V.M. (1935). "Rare elements in coal ashes". *Industry Engenery Chemistry.* 27, 1100-1102.
- GORDON, G.E. y ZOLLER, W.H. (1973). en Proceedings of the 1st Annual NSF Trace Contaminants Conference. Oak Ridge National Laboratory., 314-325.
- GOYER, R.A. (1991). "Toxic effects of metals" en AMDUR, M.O.; DOUL, J. y KLAASEN, C.D. "Casarett and Doull's Toxicology the Basic Science of Poisons". Ed. Pergamon Press. Oxford, New York.



- HUGGINS, F.E.; GOODARZI, F. y LAFFERTY, C.J. (1996). "Mode of occurrence of arsenic in subbituminous coals". *Energy & Fuels*. 10 (4), 1001-1004.
- HUGGINS, F.E. y HUFFMAN, G.P. (1996). "Application of XAFS spectroscopy to coal geochemistry". *Mineral Spectroscopy*. 5, 133-151.
- JIMÉNEZ, A.; MARTÍNEZ TARAZONA, M.R. y SUÁREZ RUIZ, y. (1999). "The mode of occurrence and origin of chlorine in Puertollano coals (Spain)". *Fuel*. 78, 1559-1565.
- KIRSCH, H.; POLLMAN, S. y OTTEMANN, J. (1968). "kristalchemische aspekte zum verhalten von Arsen bei der Steinkolenfenerung in Kraftwerken". *Neus Jahrb. Mineral. Monat*. 5, 129-140.
- KIRSCH, H.; SCHIRMER, U. y SCHWARTZ, G. (1980). "The origin of the trace elements zinc, cadmium and vanadium in bituminous coals and their behavior during combustion". *VGB kraftwerkstechnik*. 60, 734-744.
- KLEIN, D.H.; ANDREN, A.W.; CARTER, J.A.; EMERY, J.F.; FELDMAN, C.; FULKERSON, W.; LYON, W.S.; OGLE, J.C.; TALMI, Y.; VanHOOK, R.I. y BOLTON, N. (1975). "Pathways of thirty - seven trace elements through coal - fired power plant". *Environmental Science and Technology*. 9 (10), 973-979.
- KUBITSCHKEK, H.E.; WILLIAMS, D.M. y KIREHNER, F.R. (1980). "Correlation between particulate effluent mutagenicity and increased carbon monoxide concentration in a fluidized bed coal combustor". *Mutation Research*. 74, 329-333.
- LATHAM, E.; MEADOWCROFT, D.B. y PINDER, L. (1991). "The effects of coal chlorine on fireside corrosion" en STINGER, J. y BANERJEE, D.D. "Chlorine in coal: Proceedings of an international conference". Ed. Elsevier Science, Amsterdam. 225-250.

- LINAK, W.P. y WENDT, J.O.L. (1993). "Toxic metal emissions from incineration: Mechanisms and control". *Progress Energy Combustion Science* 19, 145-185.
- LYONS, P.C.; PALMER, C.A.; BOSTICK, N.H.; FLETCHER, J.D.; DULONG, F.T.; BROWN, F.W.; BROWN, Z.A.; KRASNOW, M.R. y ROMANKIW, L.A. (1989). "Chemistry and origin of minor and trace elements in vitrinite concentrates from a rank series from the eastern United States, England and Australia". *International Journal of Coal Geology*. 13, 481-527.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R.; PALACIOS, J.M. y CARDÍN, J.M. (1988). "The mode of occurrence of chlorine in high volatile bituminous coals from the asturian central coalfield". *Fuel*. 67, 1624-1628.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R. y CARDÍN, J.M. (1990). "Chlorine in asturian coals". *Journal of Coal Quality*. 9 (2), 66-70.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R.; SUÁREZ FERNÁNDEZ, G.P. y CARDÍN, J.M. (1994). "Fluorine in Asturian coals". *Fuel*. 73 (7), 1209-1213.
- MEIJ, R.; KOOIJ, van der J.; SLOOT, van der H.A.; KOPPIUS ODINK, J.M. y CLEMENT, L.J. (1985). "Emissions and control of particulates of coal fired power plants in the Netherlands". 8770-85 MOL Arnhem, The Netherlands, N.V. Kema.
- MUKHOPADHYAY, P.K.; GOODARZI, F.; CRANDLENIRE, A.L.; GILLIS, K.S.; MacNEIL, D.J. y SMITH, W.D. (1998). "Comparison of coal composition and elemental distribution in selected seams of the Sidney and Stellarton Basins, Nova Scotia, Eastern Canada". *International Journal of Coal Geology*. 37, 113-141.

- NATUSCH, D.F.S.; WALLACE, J.R. y EVANS JR., C.A. (1974). "Toxic trace elements: Preferential concentration in respirable particles". *Science*. 183 202-204.
- NOBLE, E.A. (1972). "Metalliferous lignite in North Dakota". University of North Dakota. Guidebook nº3. *North Dakota Geological Survey Miscellaneous Service* 50, 133-134.
- NRIAGU, J.O. y PACYNA, J.M. (1988). "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals". *Nature*. 333, 134-139.
- PAGE, A.L.; ELSEEWI, A.A. y STANGHAN, I.R. (1979). "Physical and chemical properties of fly ash from coal - fired power plants with reference to environmental impacts". *Residue Reviews*. 71, 83-120.
- PALMER, C.A. y FILBY, R.H. (1983). "Determination of modes of occurrence of trace elements in the Upper Freeport coal bed using size and density separation procedures" en *Proceedings 1983 International Conference on Coal Science*. Ed. *International Energy Agency*.
- PRICE, F.T. y CASAGRANDE, D.J. (1991). "Sulfur distribution and isotopic composition in peats from the Okefenokee Swamps, Georgia and the Everglades, Florida". *International Journal of coal geology*. 17, 1-20.
- QUEROL, X. (1990). "Distribución de azufre y materia mineral en los carbones de la Fm. Escucha. Relaciones con los factores geológicos, sedimentológicos y diagenéticos". Tesis Doctoral. Univ. Barcelona.
- QUEROL, X.; FERNÁNDEZ TURIEL, J.L.; LÓPEZ SOLER, A. y DURÁN, M.E. (1992). "Trace elements in high-S subbituminous coals from the Teruel mining district, northeast Spain". *Applied Geochemistry*. 7 (6), 547-561.

- QUEROL, X.; FERNÁNDEZ TURIEL, J.L. y LÓPEZ SOLER, A.(1995). "Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station". *Fuel*. 74 (3), 331-343.
- QUEROL, X.; CABRERA, L.; PICKEL, W.; LÓPEZ SOLER, A.; HAGEMANN, H.W. y FERNÁNDEZ TURIEL, J.L. (1996). "Geological controls on the coal quality of the Mequinenza subbituminous coal deposit, northeast Spain". *International Journal of Coal Geology*. 29, 67-91.
- REN, Y.; ZHANG, Z.; REN, Y.; LI, W.; WANG, M. y XU, G. (1997). "Diagnosis of lung cancer based on metal contents in serum and hair using multivariate statistical methods". *Talanta*. 44, 1823-1831.
- RUPPERT, L.F.; FINKELMAN, R.B.; BOTI, E.; MILOSAVLJEVIC, M.; KALUDEROVIC, M. y KOLINOVIC, R. (1991). "Significance of Ni and Cr rich minerals in the Kosovo lignite, Yugoslavia". *Geological Society of American Abstracts with Program* 23 (5), A144.
- SABBIONI, E. y GOETZ, L. (1983). " Mobilization of heavy metals from fossil - fuelled power plants, potential ecological and biochemical implications. Part 4. Assessment studies of the European situation". PB84 - 211770, EUR - 6998 EN Part IV, Luxembourg, Commission of the European Communities.
- SCHÖBERT, H.M. (1987). "Coal, the energy source of the past and future". Ed. *American Chemical Society*.
- SHENDRIK, T.G.; SIMONOVA, V.V. y AFANASENKO, L.Ya. (1995). "Chlorine behaviour at salty coals (SC) thermal treatment (TT)" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. "Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science". Ed. *Elsevier*, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo. (163-166).

- SMITH, I.M. (1987). "Trace elements from coal combustion: emissions". Ed. IEACR. London, UK.
- SMITH, K.L. y SMOOT, L.D. (1990). "Characteristics of commonly used U.S. coal. A set of standard research coals". *Progress Energy Combustion Science* 6, 1-53.
- SMITH, R.D. (1980). "The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal fired plants". *Progress Energy Combustion Science*, 6, 53-119.
- SMITH, R.D.; CAMPBELL, J.A. y NIELSON, K.K. (1980). "Volatility of fly ash and coal". *Fuel*. 59, 661-665.
- SPEARS, D.A. (1987). "Mineral matter in coals, with special reference to the Pennine Coalfields" en SCOTT, A.C. "Coal and coal bearing strata: Recent advances". Ed. *Geological Society. Special Publication*. 32, 171-185.
- SWAINE, D.J. (1980). "Nickel in coal and fly ash" en Nriagu, J.O. "Nickel in the Environment". Ed. *John Wiley & Sons*. New York, USA.
- SWAINE, D.J. (1990). "Trace elements in coal". Ed. *Butterworth and Co. Publ.* London, UK.
- TEIXEIRA, E.C.; SAMAMA, J.C. y BRUN, A. (1992) "Study of the concentration of trace elements in fly-ash resulting from coal combustion". *Environmental Technology*. 13, 995-1000.
- VALKOVIC, V. (1983). "Trace elements in coal". Ed. *CRC Press*. Vol II. Florida, USA.

- VAN DER FLIER-KELLER, E. y FYFE, W.S. (1988). "Relationships between inorganic constituents and organic matter in northern Ontario lignite". *Fuel*. 67, 1048-1052.
- VAN KREVELEN, D.W. (1993). "Coal, typology - physics - chemistry - constitution". *Ed. Elsevier. Amsterdam, London, New York, Tokyo*.
- VOUK, V.B. y PIVER, W.T. (1983). "Metallic elements in fossil fuel combustion products: amounts and form of emissions and evaluation of carcinogenicity and mutagenicity". *Environmental Health Perspectives*. 47, 201-225.
- WANDLES, A.M. (1957). "British coal seams: A review of their properties with suggestions for research". *Journal Institute Fuel*. 30, 541-552.
- WARD, C.R. (1984). "Coal geology and coal technology". *Ed. Blackwell Scientific Publishers*.
- WARD, C.R.; CORCORAN, J.F.; SAXBY, J.D. y READ, H.W. (1996). "Occurrence of phosphorus minerals in Australian coal seams". *International Journal of coal geology*. 30, 185-210.
- WEDEPOHL, K.H. (1972). "Handbook of Geochemistry". *Ed. Springer. Berlin, Alemanian*.
- WRIGHT, I.G.; MEHTA, A.K. y HO, K.K. (1995). "Survey of the effects of coal chlorine levels on fireside corrosion in pulverized coal fired boilers" en HARDING, N.S. y MEHTA, A.K. "Proceedings: effect of coal quality on power plants - fourth international conference". *Ed. EPRI*. pp. 4/1 - 4/28.
- ZHAROV, I.N. (1995). "Regularities of chlorine concentration and form location in Russian coals" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. "Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science". *Ed.*

*Elsevier*. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 163-166.

ZUBOVIC, P. (1966a). "Physicochemical properties of certain minor elements as controlling factors in their distribution in coal" en GOULD, R.E. "Coal Science". Ed. *American Chemical Society*.

ZUBOVIC, P. (1966b). "Physicochemical properties of certain minor elements as controlling factors of their distribution in coal". *Advances Chemistry Series* 55, 221-246.

## **Capítulo II**

### **Objetivos**

---

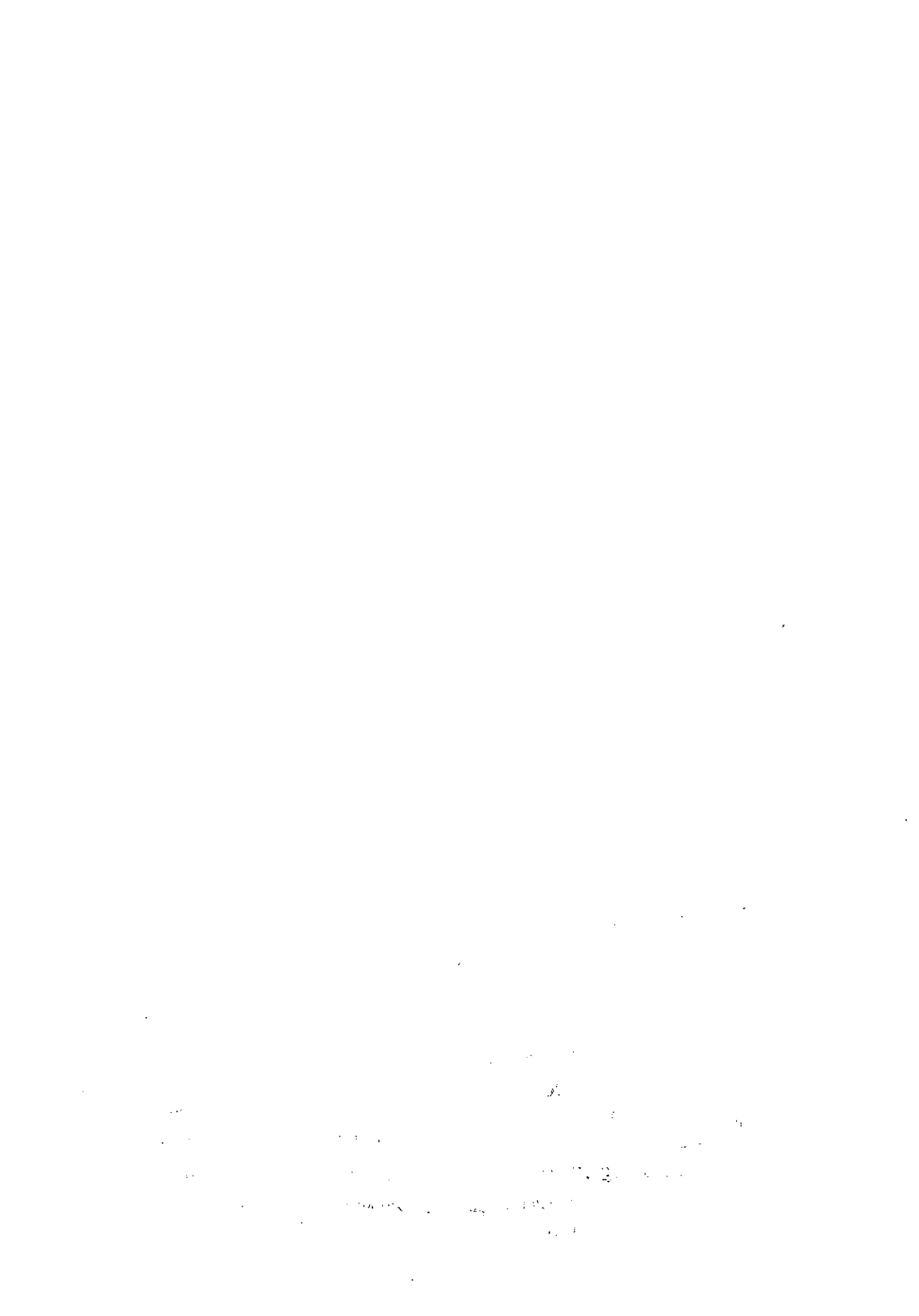




Esta Tesis Doctoral, se engloba en una línea de investigación del Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña, que bajo una preocupación por el medio ambiente, busca el desarrollo y adaptación de métodos analíticos al campo de la industria. Forma parte, además, de dos proyectos de investigación realizados en colaboración con ENDESA: *“Caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos en emisiones de centrales térmicas de ENDESA - Fase II”* y *“Estrategias para la caracterización de las emisiones de Centrales Térmicas: Relación con las condiciones de operación y la tecnología de control de la emisión”*.

En este trabajo, se pretende caracterizar el combustible, las emisiones gaseosas y los residuos sólidos generados, en una serie de centrales térmicas de carbón. Para ello se plantean los siguientes objetivos:

- Selección de métodos de muestreo y análisis adecuados para el estudio de los analitos objeto de interés (arsénico, berilio, cadmio, cobalto, cromo, mercurio, manganeso, níquel, plomo, antimonio, selenio, zinc, cloro, flúor y cianuro) en las muestras recogidas (carbón, ceniza, escoria, lana de oro, disoluciones absorbentes y filtros del muestreo en chimenea).
- Caracterización del comportamiento de los metales traza seleccionados en el proceso de combustión. Estudio de los balances de masas y de los factores de emisión correspondientes. Comparación de los resultados obtenidos en centrales térmicas convencionales y en sistemas de lecho fluido con adición de caliza para la retención de azufre.
- Análisis de los niveles de cloro y flúor en la alimentación, en los residuos sólidos generados en la combustión y en la emisión gaseosa de las diferentes centrales para caracterizar el comportamiento de estos elementos. Estudio de las concentraciones de ión cianuro, presentes en las emisiones gaseosas de las diferentes centrales térmicas.



## Capítulo III

### Muestreo

---

<b>1.- GENERALIDADES .....</b>	<b>59</b>
1.1.- Material y equipos .....	60
1.2.- Reactivos .....	60
 <b>2.- MUESTREO DE SÓLIDOS .....</b>	 <b>61</b>
2.1.- Muestreo de carbón .....	61
2.2.- Muestreo de ceniza .....	61
2.3.- Muestreo de escoria .....	62
 <b>3.- MUESTREO EN CHIMENEA .....</b>	 <b>62</b>
3.1.- Puntos de toma de muestra .....	65
3.2.- Muestreo isocinético .....	67
3.2.1.- Cálculo de la velocidad de aspiración .....	68
3.2.2.- Cálculo del peso molecular del gas seco .....	69
3.2.3.- Cálculo del contenido en humedad del gas .....	70
3.3.- Selección de las disoluciones captadoras y filtro .....	72
3.4.- Método empleado .....	76
3.5.- Muestreo de mercurio .....	77
3.5.1.- Método empleado para el muestreo de $\text{Hg}^{+2}$ .....	79
3.5.2.- Método empleado para el muestreo de $\text{Hg}^0$ .....	80
 <b>4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	 <b>84</b>



## 1.- GENERALIDADES

Dentro de un proceso analítico el primer paso a tener en cuenta es el muestreo, de él depende en gran medida la obtención de unos resultados adecuados. En este trabajo se pretende caracterizar el comportamiento de ciertos elementos en distintas centrales térmicas, para ello es necesario tomar muestras en unas cadenas de producción en las que se manejan cantidades de millones de toneladas al año de productos sólidos y millones de metros cúbicos a la hora en las corrientes gaseosas.

Conseguir muestras de unos pocos gramos que se puedan considerar representativas de un global tan grande, resulta complicado, al igual que extrapolar el comportamiento medido durante unas pocas horas de muestreo al total del año. Por ello, se hace precisa una planificación adecuada de la toma de muestra, para que posteriormente los resultados obtenidos sean fiel reflejo de la realidad.

Para estudiar el ciclo de los metales traza, en el proceso de combustión, de una central térmica es necesario evaluar las posibles entradas y salidas de éstos. La única entrada de metales en el lecho de combustión es el carbón, suponiendo despreciables la corrosión de las conducciones metálicas y de la caldera. Como salidas, tenemos la escoria recogida en el escoriador, la ceniza recogida en los precipitadores electrostáticos y las emisiones por chimenea, que pueden ser partículas demasiado finas para ser retenidas en los electrofiltros o metales emitidos en fase gas.

En cada muestreo se realizan diferentes tomas de muestra simultáneas: en chimenea, donde se recogerán las emisiones gaseosas; en los alimentadores de caldera, donde se recoge el combustible que está siendo quemado; en el escoriador, donde se recogen las partículas más gruesas de inquemados producidos en la caldera y en los silos de cenizas, donde quedan las partículas retenidas por los precipitadores electrostáticos.

### 1.1.- MATERIAL Y EQUIPOS

- ▲ Filtros Whatman GF/A.
- ▲ Estufa de desecación con control termostático de temperatura.
- ▲ Balanza analítica capaz de apreciar 0.1 mg.
- ▲ Granatario capaz de apreciar 10 mg.
- ▲ Desecador con agente desecante activo, gel de sílice.
- ▲ Sonda de muestreo isocinético Grasseby - Andersen modelo Auto-5.
- ▲ Sonda de muestreo EPM-10.
- ▲ Boquilla de orificio crítico de 50 mL.
- ▲ Bomba Thomas de doble cuerpo
- ▲ Manómetros, válvulas y reguladores de presión.
- ▲ Lana de vidrio silanizada. Panreac.
- ▲ Molinillo, mortero.
- ▲ Silicona pasta A, químicamente pura. Panreac.
- ▲ Tamices con luz de malla de 5 mm., 2mm. y 1mm.
- ▲ Material fungible de uso común en el laboratorio.

### 1.2.- REACTIVOS

- ▲ Peróxido de hidrógeno 30% (p/v), para análisis. Panreac.
- ▲ Gel de sílice, químicamente puro. Panreac.
- ▲ Agua ultrapura obtenida de un sistema Milli-Q (Millipore) de  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  de resistividad específica.
- ▲ Lana de oro.

## **2.- MUESTREO DE SÓLIDOS**

El muestreo de carbón, ceniza y escoria se realiza al mismo tiempo que el muestreo en chimenea, para así poder realizar los balances oportunos.

### **2.1.- MUESTREO DE CARBÓN**

Se recogen con un cazo de acero, tres réplicas de unos 3 kg de muestra cada quince minutos, en cada uno de los alimentadores de la caldera, durante la hora que dura el muestreo. Con el volumen total de muestreo, que suponen aproximadamente 250 kg, se realizan cuarteos sucesivos para homogeneizar y reducir la cantidad de muestra.

La reducción de la muestra bruta se logra aplicando el método de reducción cruzada, con una trituración simultánea. En primer lugar se fraccionan los trozos grandes hasta obtener fragmentos de un diámetro máximo de 2.5 cm.

Obtenida la muestra en el tamaño de partícula conveniente, se mezcla cuidadosamente y se apila de manera circular, procurando la formación de un montón simétrico. Se divide éste en cuatro partes iguales mediante dos diámetros perpendiculares y se rechazan dos sectores opuestos. Se reúnen los dos sectores restantes después de triturarlos nuevamente, el montón obtenido se hace y deshace un par de veces y se vuelve a cuartear. Se repite esta operación cuantas veces sea necesaria, hasta obtener aproximadamente 300 g de muestra [Bermejo Martínez, 1963].

### **2.2.- MUESTREO DE CENIZA**

Para garantizar que se tiene únicamente la ceniza del período de muestreo, el silo se vacía antes de empezar el mismo. Una vez terminado el ensayo, la ceniza se recoge con una paleta, directamente de la cinta



transportadora situada a la salida del silo de almacenamiento. Finalmente, una vez que se ha recogido una cantidad grande de muestra (aproximadamente 40 kg) se realizan cuarteos como con el carbón.

### **2.3.- MUESTREO DE ESCORIA**

La escoria se recoge en un estanque situado en la parte inferior de la caldera. De este estanque sale una cadena que deposita la escoria en una cinta que la lleva al silo. La toma de muestra se realiza por triplicado, en distintos puntos de la cadena, cada quince minutos durante la hora de muestreo.

De este modo se recoge un total de unos 100 kg de muestra, con los que se realizan cuarteos tal y como se hace con el carbón.

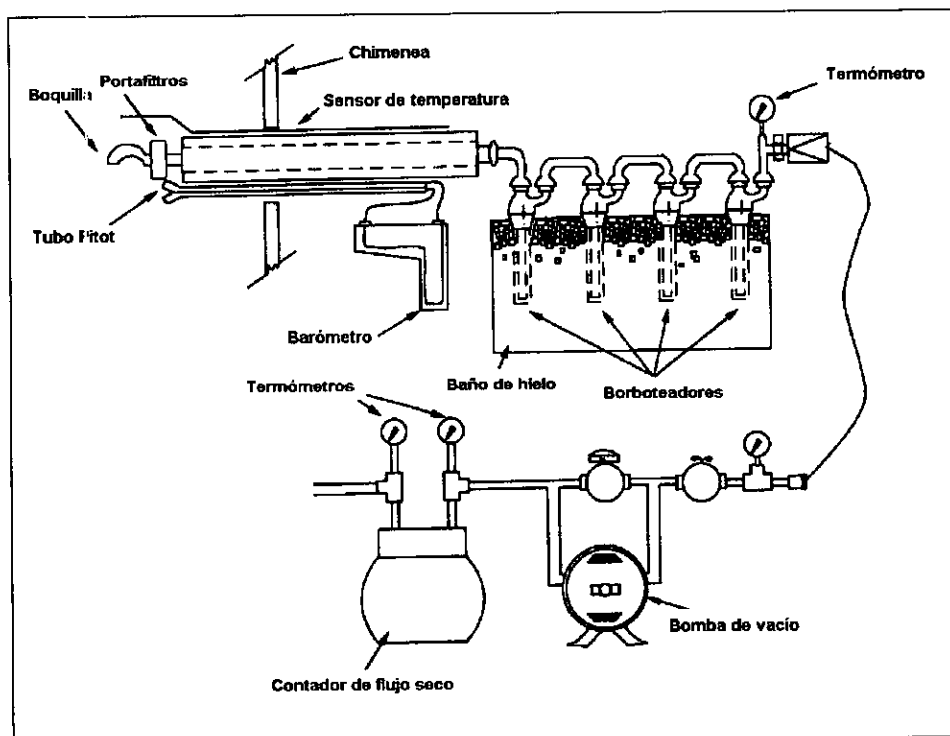
### **3.- MUESTREO EN CHIMENEA**

En el muestreo de la fase gas se intenta tomar una parte representativa de las emisiones por la chimenea de la Central Térmica. Estas emisiones están constituidas por una fase particulada, compuesta por las partículas no retenidas en los precipitadores electrostáticos o electrofiltros, y una fase gaseosa formada por todos los elementos y compuestos vaporizados a las elevadas temperaturas de combustión.

Para realizar el muestreo se emplea un tren que, aunque con algunas modificaciones, cumple las especificaciones del método nº17 de las normas EPA. El tren presentado esquemáticamente en la figura 1, está compuesto por un cabezal, sonda, caja de borboteadores y la caja de control.

El cabezal está ubicado en la cabeza de la sonda y es la zona por donde se realiza la aspiración. En primer lugar está ubicada la boquilla, que tiene un diseño que permite situarla paralelamente a la dirección de salida de gases y al mismo

tiempo no deja ángulos muertos. Al lado de la boquilla se disponen un termómetro para medir la temperatura de los gases y un tubo de Pitot tipo S (Stausscheibe u opuesto), que nos permite medir las presiones estática y dinámica, todo ello dispuesto tal y como se puede observar en la figura 2.

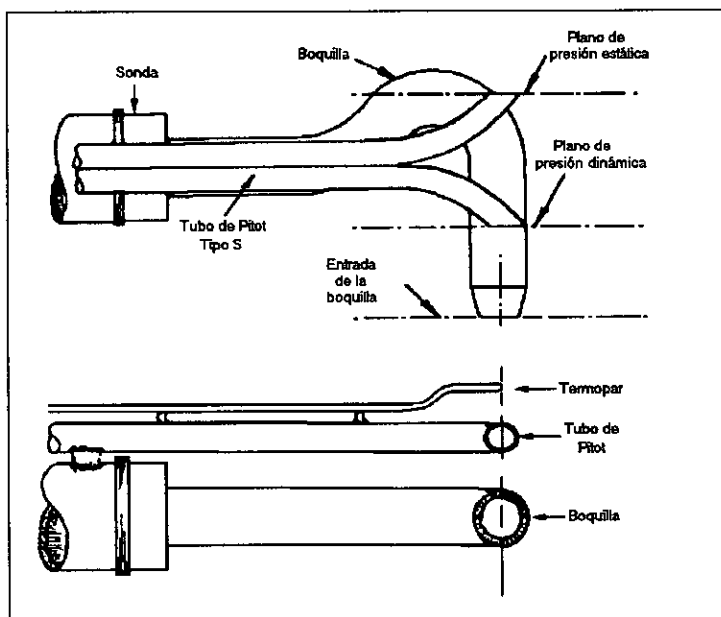


**Figura 1.- Tren para muestreo isocinético en emisores fijos.**

Detrás de la boquilla se sitúa la caja portafiltros donde va ubicado el filtro que recoge las partículas emitidas no retenidas en los precipitadores electrostáticos.

La sonda conecta el cabezal con la caja de los borboteadores y tiene la longitud suficiente para llegar a los distintos puntos de muestreo. En el interior lleva una resistencia que garantiza una temperatura de aproximadamente 120 °C para evitar las condensaciones. Se dispone de sondas de cuarzo y acero y como

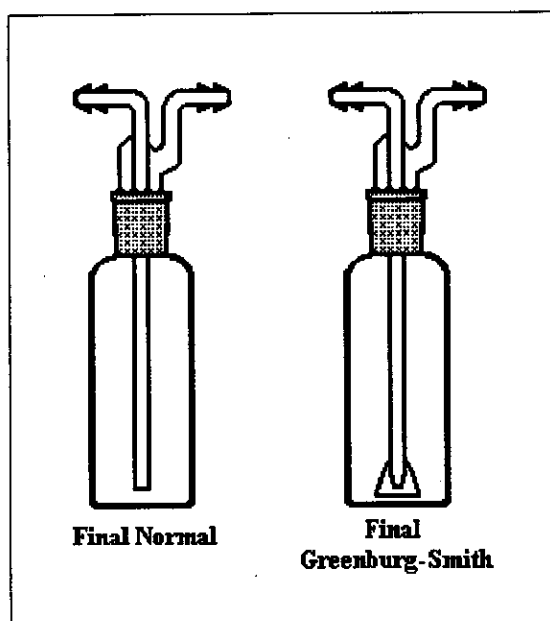
estudios anteriores de Calvo Revuelta (1996), demuestran que el empleo de sondas de acero no produce una contaminación significativa, se emplean éstas por su mayor comodidad de manejo y transporte.



**Figura 2.- Disposición de la boquilla, termopar y tubo de Pitot tipo S para muestreo isocínético.**

La caja de los borboteadores está diseñada de tal modo que permite la ubicación de cuatro de ellos, al tiempo que se usa ésta como baño de hielo para mantenerlos a una temperatura reducida, con el fin de favorecer la retención de los compuestos de interés. Dos de los borboteadores son del diseño Greenburg - Smith (2º y 3º) y dos con final normal (1º y 4º) (figura 3).

La caja de control tiene la bomba de vacío y sus sistemas de control y medida de caudal, los lectores de temperatura de sonda y gas efluente y los lectores de presión estática y dinámica, que nos ofrecen toda la información necesaria para los cálculos posteriores.



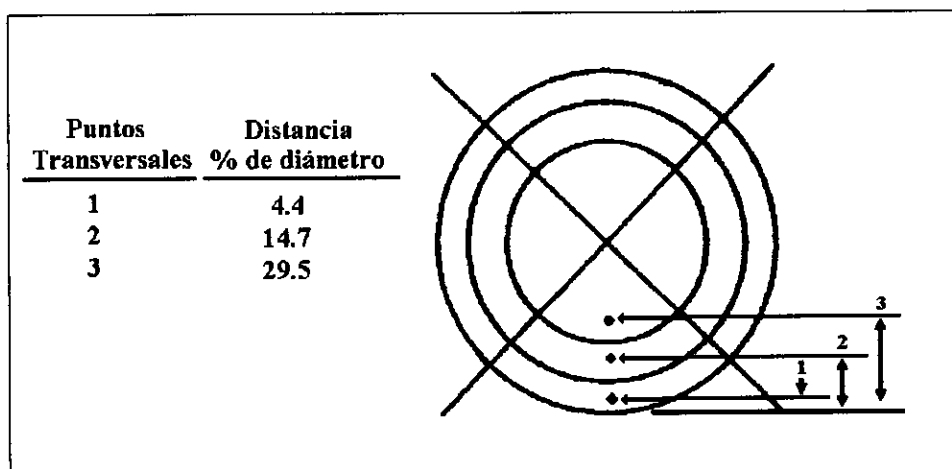
**Figura 3.- Borboteadores empleados en los muestreos.**

### **3.1.- PUNTOS DE TOMA DE MUESTRA**

El muestreo se realiza en el conducto de salida de gases de la chimenea, para la ubicación de la altura así como de los puntos de muestreo se sigue el método n°1 de las normas EPA (1995) sobre "Puntos para toma de muestra y medición de velocidad en emisores fijos". Este método indica que el punto de muestreo debe de estar al menos 8 diámetros por debajo y 2 diámetros por encima de la última perturbación del flujo (codo, expansión, ...), con ésto se garantiza un flujo laminar en el interior del conducto, lo que es necesario para que la muestra tomada de la fase particulada sea representativa. En todas las centrales objeto de estudio, las chimeneas poseen una plataforma para mediciones que será usada en los muestreos, ya que todas cumplen las especificaciones anteriormente citadas.

La norma también indica cuantos puntos transversales deben de emplearse para una medida: en conductos con un diámetro superior a 0.61 m y

que cumplen la especificación de los diámetros antes citada, es necesario tomar al menos 12 puntos transversales, que se calculan de la manera siguiente. En primer lugar se divide la chimenea en tres zonas circuncéntricas de igual área y los puntos de muestreo deben de estar situados en las circunferencias que dividen estas zonas en dos áreas iguales, dispuestas en una línea perpendicular a la pared de la chimenea. Así, la distancia de penetración de la sonda debe ser igual a 0.044 diámetros para el primer punto, 0.147 para el segundo y 0.295 para el tercero en cada uno de los cuatro sectores determinados por dos diámetros perpendiculares (figura 4).



**Figura 4.- Localización de los puntos de medición en el muestreo isocinético.**

Teniendo en cuenta estudios de la Sección de Medio Ambiente de la Central Térmica de As Pontes de García Rodríguez sobre las velocidades y turbulencias en los gases de emisión, donde no se observan diferencias significativas en el flujo para cada uno de los cuatro sectores trazados, se escoge tan sólo un sector para el muestreo con sus tres puntos, ya que ésto facilita en gran medida la toma de muestra.

### 3.2.- MUESTREO ISOCINÉTICO

Un muestreo de emisión se puede realizar a volumen constante o de modo isocinético:

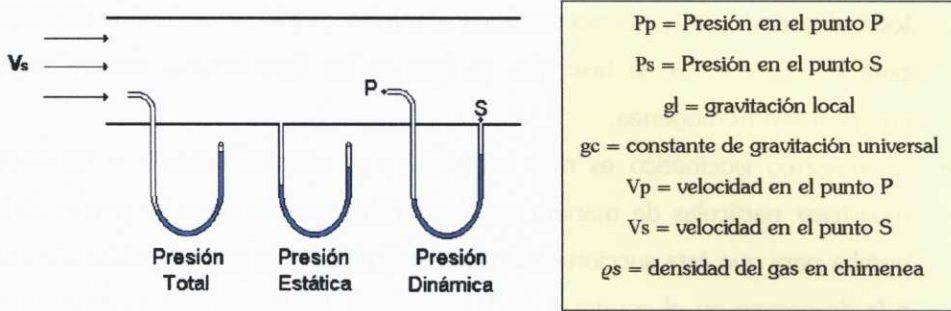
- En el muestreo a volumen constante se programa la bomba para que durante todo el período de muestreo succione el mismo caudal, este sistema es válido para el muestreo de la fase gas, ya que en un flujo laminar presenta una composición homogénea.
- El muestreo isocinético es más complejo y se emplea cuando se pretende muestrear partículas de manera representativa, en este caso se programa la bomba para que ésta succione los gases de emisión con una velocidad idéntica a la de escape en el conducto de la chimenea. Esta velocidad es variable en función de la posición de muestreo dentro de un conducto, aunque éste presente un flujo laminar.

Como el muestreo de partículas es una parte fundamental de este estudio, para poder diferenciar la concentración en fase gas y en fase particulado, se emplea el muestreo isocinético.

Antes de comenzar un muestreo isocinético, es necesario conocer ciertas características de la corriente gaseosa que se va a estudiar, para así poder realizar los cálculos que nos permitan determinar la velocidad de aspiración. La velocidad de salida de los gases, el peso molecular y la humedad del gas efluente, se calculan en base a los métodos correspondientes de la EPA: método nº2 para la "Determinación de la velocidad del gas en chimenea y cálculo del caudal volumétrico"; método nº3 para el "Análisis del gas, dióxido de carbono, oxígeno, exceso de aire y peso molecular seco" y el método nº4 para la "Determinación del contenido de humedad de los gases en chimenea" [EPA, 1995].

### 3.2.1.- Cálculo de la velocidad de aspiración

El cálculo se basa en un balance de energía entre los puntos P y S de acuerdo con el método n° 2 de la EPA [EPA, 1995].



$$\frac{P_p \cdot g_c}{\rho_s \cdot g_l} + \frac{V_p^2}{2g_l} = \frac{P_s \cdot g_c}{\rho_s \cdot g_l} + \frac{V_s^2}{2g_l}$$

Como  $V_p = 0$  tenemos:

$$V_s = \left[ \frac{2g_c (P_p - P_s)}{\rho_s} \right]^{1/2}$$

Teniendo en cuenta que:  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho_s} = \frac{RT}{MP_a}$

Nos queda finalmente:

$$V_s = K_p \cdot C_p \cdot (\sqrt{\Delta P}) \cdot \sqrt{\frac{T}{P_a \cdot M}}$$

Donde:  $K_p$  = Constante del tubo de Pitot =  $34.97 \frac{m}{s} \cdot \left[ \frac{\frac{g}{mol} \cdot mmHg}{K \cdot mmH_2O} \right]$

$C_p$  = Coeficiente del tubo de Pitot tipo S = 0.84

$V_s$  = Velocidad del gas en chimenea ( $m \cdot s^{-1}$ )

$P_p$  = Presión en el punto P =  $P_{estática} + P_{dinámica}$ .

$P_s$  = Presión en el punto S =  $P_{estática}$ .

$P_a$  = Presión absoluta del gas en chimenea (mmHg) =  $P_{bar} + P_s$ .

$P_{bar}$  = Presión barométrica en el punto de medida (mmHg).

T = Temperatura absoluta en la chimenea (K).

M = Peso molecular del gas de chimenea ( $g \cdot g \cdot mol^{-1}$ ) =  $M_d (1 - B_w) + 18 \cdot B_w$

$M_d$  = Peso molecular del gas en chimenea, base seca ( $g \cdot g \cdot mol^{-1}$ ) (se calcula según el método 3 de la EPA).

$B_w$  = Vapor de agua en la corriente gaseosa, fracción en volumen (se calcula según el método 4 de la EPA).

Para realizar el muestreo, se introduce el valor de velocidad de aspiración en el sistema de control de la bomba, ésta después, en base a las lecturas de diferencia de presión recogidas en el tubo de Pitot, reajusta la potencia para mantener el isocinetismo.

### 3.2.2.- Cálculo del peso molecular del gas seco

Se realizan medidas de los siguientes gases en chimenea:  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  y  $CO$ , y con los valores obtenidos se aplica la siguiente fórmula, según método nº3 de la EPA [EPA, 1995].

$$M_d = 0.44 (\%CO_2) + 0.32 (\%O_2) + 0.28 (\%N_2 + \%CO)$$

Esta ecuación no considera la presencia de argón en el aire (alrededor del 0.9% con peso molecular de 37.7), por lo que se introduce un error negativo del 0.4%.



### 3.2.3.- Cálculo del contenido en humedad del gas

Para el cálculo del contenido en humedad del gas, según el método n°4 [EPA, 1995], hay que realizar una aspiración de éste, pasándolo por borboteadores vacíos y finalmente por dos llenos con gel de sílice. Finalmente se realizan los siguientes cálculos con los valores inicial y final de volumen (borboteadores vacíos) y peso (borboteadores con gel de sílice).

$$B_{ws} = \frac{V_{wc\ std} + V_{wsg\ std}}{V_{wc\ std} + V_{wsg\ std} + V_{m\ std}}$$

Donde:  $B_{ws}$  = Proporción de agua, en volumen, en la corriente de gas.

$V_{wc\ std}$  = Volumen de vapor de agua condensado, corregido a condiciones normales ( $m^3N$ ).

$V_{wsg\ std}$  = Volumen de vapor recogido en el gel de sílice y corregido a condiciones normales ( $m^3N$ ).

$V_{m\ std}$  = Volumen de gas seco medido en el contador de gas seco y corregido a condiciones normales ( $m^3N$ ).

Volumen del vapor de agua condensado:

$$V_{wcstd} = \frac{(V_f - V_i) \cdot P_w \cdot R \cdot T_{std}}{P_{std} \cdot M_w} = K_1 \cdot (V_f - V_i)$$

Siendo:  $K_1 = 0.001333\ m^3 \cdot mL^{-1}$

Donde:  $V_i$  = Volumen final del agua del condensador (mL).

$V_i$  = Volumen inicial, si existía, del agua del condensador (mL).

$P_w$  = Densidad del agua  $0.9982\ g \cdot mL^{-1}$

$R$  = Constante de los gases ideales  $0.06236 \text{ (mm Hg.m}^3\text{.g.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$

$T_{std}$  = Temperatura absoluta normal, 293 K.

$P_{std}$  = Presión absoluta normal, 760 mmHg.

$M_w$  = Peso molecular del agua,  $18 \text{ g.g.mol}^{-1}$ .

Volumen del vapor de agua recogida en el gel de sílice:

$$V_{wsg\ std} = \frac{(W_f - W_i) \cdot R \cdot T_{std}}{P_{std} \cdot M_w} = K_2 \cdot (W_f - W_i)$$

Siendo:  $K_2 = 0.001335 \text{ m}^3\text{.mL}^{-1}$

Donde:  $W_f$  = Peso final del gel de sílice (g).

$W_i$  = Peso inicial del gel de sílice (g).

Volumen de la muestra de gas:

$$V_{m\ std} = V_m \cdot Y \cdot \frac{P_m \cdot T_{std}}{P_{std} \cdot T_m} = K_3 \cdot Y \cdot \frac{V_m \cdot P_m}{T_m}$$

Siendo  $K_3 = 0.3858 \text{ K.mmHg}^{-1}$

Donde:  $V_{m\ std}$  = Volumen de gas seco medido en el contador de gas seco y corregido a condiciones normales ( $\text{m}^3\text{N}$ ).

$V_m$  = Volumen de gas seco medido en el contador de gas seco.

$Y$  = Factor de calibrado del contador seco de gas.

$P_m$  = Presión absoluta en el contador de gas seco (mm Hg).

$T_m$  = Temperatura absoluta en el contador (K).

### 3.3.- SELECCIÓN DE LAS DISOLUCIONES CAPTADORAS Y DEL FILTRO

En el muestreo de chimenea se aspira un volumen de gases donde se va a determinar el contenido de los elementos de interés, para ello, es necesario introducir en el tren de muestreo, componentes que sean capaces de retener los compuestos que posteriormente se van a analizar. En los gases efluentes se diferencia una fase particulada y una fase gaseosa.

Para retener las partículas ya se indicó con anterioridad que se sitúa un filtro en la caja portafiltros del cabezal de la sonda de muestreo. Este filtro tiene que tener una eficacia del 99.95% al menos, con partículas de 0.3 micrones ( $3.10^{-5}$  m) de diámetro (método EPA n°5, 1995) y no debe ser reactivo con el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{SO}_3$ . También es preciso que presente buenos valores de blanco en el análisis de metales y que soporte la temperatura del interior de la chimenea sin degradarse por lo que se selecciona el filtro de la casa Whatman GF/A, filtro de fibra de vidrio que cumple todas las especificaciones anteriores.

Un mayor problema es retener los elementos de interés presentes en la fase gaseosa, para ello se emplean habitualmente distintas disoluciones en las que se hace borboteo el gas efluente; estas disoluciones se sitúan en los borboteadores del tren de muestreo.

En la bibliografía se presentan diversas series de disoluciones, pero en ningún caso para un muestreo tan completo, ya que es necesario retener los 12 metales objeto de estudio y los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{CN}^-$ . En la selección, también hay que tener en cuenta que las disoluciones empleadas no interfieran posteriormente en los distintos métodos de análisis.

Dentro de las normas EPA se encuentran una serie de trenes de borboteadores, en función de lo que se quiere determinar:

El método n°12 [EPA, 1995], para la “determinación de emisiones de plomo inorgánico en emisores fijos” indica que es necesario el uso de cuatro borboteadores: en los dos primeros, se añaden 100 mL de  $\text{HNO}_3$  0.1N, el tercero se deja vacío para recoger condensados y en el cuarto se pone gel de sílice para recoger la humedad. En todos los sistemas el último borboteador es de gel de sílice, para que el agua no deteriore la caja de control y además es necesario retenerla para luego calcular la humedad de los gases.

Los métodos 13A y 13B [EPA, 1995] para la “determinación de las emisiones de fluoruro total desde emisores fijos ...” presentan un tren de muestreo en el que se añaden 100 mL de agua Milli-Q en los dos primeros borboteadores dejando el tercero vacío y el cuarto para la sílica gel.

El método n°26 [EPA, 1995], para la “determinación de emisiones de cloruro de hidrógeno en emisores fijos” deja el primer borboteador vacío para recoger los condensados, luego se añade unos 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1N al segundo y tercero, y 100 mL de  $\text{NaOH}$  0.1N al cuarto y quinto, quedando un sexto para la gel de sílice. Este sistema implica el uso de una gran cantidad de vidrio, algo no recomendable para los muestreos en chimenea, por la dificultad que conlleva su manejo. Otro problema es que las sondas de las que se dispone están preparadas para 4 o un máximo de 5 borboteadores, lo que obligaría a hacer adaptaciones.

Finalmente, el método n°29 [EPA, 1995] para el muestreo multimetales, en el que el primer borboteador se deja vacío, los dos siguientes contienen  $\text{HNO}_3$  al 5% en  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 10% para oxidar y capturar los metales gaseosos, a éstos les sigue otro vacío y los dos siguientes contienen  $\text{KMnO}_4$  al 4% en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% para retener el mercurio; finalmente el último contiene la gel de sílice. La EPA también presenta el método 0012 o SW-846 para la determinación de metales en gases de emisión de incineradoras de residuos tóxicos o fuentes de combustión similares [EPA, 1988], que es idéntico al n°29 y por tanto se puede considerar englobado en éste.

La aplicación del método EPA 29 permite determinar las siguientes especies [Ward, 1993; CEA, 1994]:

- ▲ Partículas totales.
- ▲ Metales totales: Cr, Cd, As, Ni, Mn, Be, Cu, Zn, Pb, Se, P, Tl, Ag, Sb, Ba, Hg, Al, Co, Fe, Mo, Ti y V.
- ▲ Gases aniónicos ácidos, como cloruros y fluoruros, si se añaden borboteadores con agua desionizada [Cianciorelli y Meadows, 1991; CEA, 1994].

En la bibliografía existen trabajos en los que se presentan distintas variantes de los métodos EPA antes señalados:

Andren y col. (1975) emplean dos borboteadores con una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 10%, pero sólo determina las emisiones de selenio.

Gullet y Ragmunathan (1994) emplean una variante del método n°29 de la EPA, ya que muestrea por separado el Hg del resto de los metales. Así, cuando muestrea Hg rellena los dos primeros con  $\text{KMnO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deja un tercero vacío y el cuarto con gel de sílice, mientras que para los demás metales (As, Be, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb y Se) los dos primeros llevan la disolución de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Klein y col. (1975) recogen 38 elementos, entre ellos los metales objeto de estudio en esta memoria, Cl y Br. Para ello emplean un tren de muestreo en el que los dos primeros borboteadores llevan una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5%, uno con  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  al 5% y finalmente dos con ICl al 10% para el Hg.

Larjava y col. (1990) emplean para retener Cd tres borboteadores con  $\text{HNO}_3$  3M.

Meij (1991) emplean dos borboteadores de  $\text{H}_2\text{O}$  para recoger HCl y HF aunque también los encuentran adecuados para la retención de Se y B.

Ward y col. (1985) emplean el tren de borboteadores propuesto para el método 108 de la EPA para la “determinación de emisiones de arsénico inorgánico en emisores fijos”, en éste se rellenan los dos primeros borboteadores con  $H_2O$  y los tres siguientes con  $H_2O_2$ .

Calvo Revuelta (1996) realiza un estudio sobre diferentes trenes de muestreo en la central de As Pontes de García Rodríguez

En primer lugar prueba con cuatro borboteadores que contienen sucesivamente agua ultrapura,  $HNO_3$  5M,  $H_2O_2$  al 15% y gel de sílice. Observa que en el primer borboteador de agua se ha retenido la mayoría de los metales, mientras que en el de  $HNO_3$  que se situó para que los elementos se oxidasen y retuviesen con mayor facilidad, la retención ha sido casi nula. Esto puede deberse al alto contenido en  $SO_3$  y  $SO_2$  de los gases de emisión, que al pasar por el agua forma  $H_2SO_3$  que rápidamente se oxida a  $H_2SO_4$ , estando el pH final del borboteador alrededor de 1. Esta disolución se convierte en agente oxidante capaz de retener metales. Las disoluciones del tercer borboteador con el  $H_2O_2$  al 15% dieron muchos problemas a la hora de trabajar en generación de hidruros.

Para la siguiente prueba cambió el borboteador de  $HNO_3$  por otro de agua y añadió un cuarto con  $NaOH$ , con ello la retención en el segundo borboteador fue mayor, pero el borboteador de  $NaOH$  dio serios problemas en el análisis, tanto en generación de hidruros como en atomización electrotérmica por el rápido desgaste de los tubos de grafito. Finalmente en una tercera prueba situó tres borboteadores de agua Milli-Q y un cuarto de  $H_2O_2$  y una sonda paralela con dos borboteadores de agua y un tercero de  $H_2O_2$ . Así se comprobó que las diferencias eran prácticamente nulas, ya que en el tercer borboteador de agua se recogía una cantidad muy baja de metales, que cuando no está presente se recogen en el borboteador de  $H_2O_2$ .

### 3.4.- MÉTODO EMPLEADO

En el presente estudio se opta por emplear cuatro borboteadores (2º y 3º con final modelo Greenburg - Smith y 1º y 4º con final normal), que es lo más adecuado teniendo en cuenta que las sondas isocinéticas de las que se dispone para realizar los muestreos tienen la caja de borboteadores preparada para ese número.

De los cuatro, los dos primeros llevan 100 mL de agua Milli-Q, que parece suficiente para retener los aniones que se emiten gracias a la gran solubilidad de éstos en el agua tal y como indica el método nº13 de la EPA, al mismo tiempo no causa tantos problemas a la hora del análisis como las otras disoluciones con ácidos fuertes. Tampoco parecen ser necesarios estos ácidos para la retención de los metales, ya que su fin es el de oxidarlos y favorecer así la disolución en el agua, que siempre es mayor en estados de valencia formal más altos; pero como los gases de emisión llevan entre sus componentes grandes cantidades de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, rápidamente en su paso por las disoluciones captadoras, bajan el pH a niveles de 1-2.

El tercer borboteador lleva H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 10%, ya que se comprueba que al bajar la concentración del 15 al 10% ya no crea tantos problemas en la generación de hidruros, sin perder por ello capacidad de retención. Con este tercer borboteador queda garantizada la retención de todos los metales. Finalmente el cuarto se rellena de gel de sílice para retener la humedad.

El período de muestreo es de 1 hora a un caudal de 1m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Con esto se garantiza una cantidad de analito suficiente para ser cuantificado. Una duración mayor, podría provocar desorciones de los compuestos retenidos y la obturación del filtro, hasta un nivel en el que la bomba de vacío no tendría potencia suficiente para garantizar una aspiración en régimen isocinético. Un caudal superior provocaría una menor retención de los compuestos debido a no tener un tiempo

de residencia suficiente y en ocasiones dificultaría el muestreo isocinético, ya que exigiría mucha potencia a la bomba de vacío.

La hora de muestreo se divide en tres periodos de 20 minutos, durante cada uno de ellos, se muestrea en uno de los tres puntos del radio elegido, tal y como se indicó en el apartado sobre los puntos de muestreo.

El procedimiento de operación es el siguiente:

- ▲ El filtro del cabezal se seca 12 horas en estufa, se deja en desecador hasta alcanzar temperatura ambiente y se pesa. En Escatrón en vez de un filtro se emplea lana de vidrio debido a las características de las emisiones de la Central.
- ▲ Se preparan las disoluciones, se vierten en los borboteadores y se pesa cada uno de ellos, así como el que se llena de gel de sílice.
- ▲ Se monta todo el tren de muestreo y se somete a un test de fugas ( según norma EPA nº17 (1995)) antes de introducirlo en el conducto de la chimenea.
- ▲ Se realiza el muestreo, 3 puntos x 20 minutos y se retira el tren de muestreo.
- ▲ Se pesa cada uno de los borboteadores y por diferencia se calcula el porcentaje de humedad. También se pesa el filtro para calcular las partículas recogidas.
- ▲ Se recoge cada una de las disoluciones captadoras en frascos de polipropileno y el filtro en una cápsula de vidrio y se almacenan a 4 °C hasta su análisis.

### **3.5.- MUESTREO DE MERCURIO**

El mercurio es emitido por chimenea bien en forma catiónica como  $\text{Hg}^{+2}$ , principalmente como cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) y óxido de mercurio ( $\text{HgO}$ ), o en estado elemental como  $\text{Hg}^0$  [Carpi, 1997]. El mercurio iónico es retenido fácilmente en los borboteadores gracias a que las especies de mercurio oxidadas presentan una gran solubilidad en agua y alta reactividad superficial



[Lindquist y col. 1991], pero no así el mercurio elemental, debido a su alta presión de vapor y a su baja solubilidad [Schuster, 1991].

La gran importancia del mercurio hace que en la bibliografía se encuentren numerosos estudios y métodos de muestreo en fase gas. Éstos emplean adsorbentes líquidos (distintas disoluciones más o menos complejas) y sólidos (carbón activo, metales nobles, ...) o combinación de ambos. Algunos autores pretenden no sólo recoger el mercurio, sino especiar ya en la retención con adsorbentes en serie, que son eficaces para unas determinadas especies.

La EPA tiene el método 101A para la "determinación de partículas y emisiones gaseosas de mercurio en incineradoras de lodos" [EPA, 1992], éste es similar al método nº29 comentado anteriormente, pero sólo emplean los borboteadores con  $\text{KMnO}_4$ . Este método lo aplican Nott y col. (1994), Gullet y Ragmunathan (1994) con muy buen resultado para la retención de Hg total.

Galbreath y Zygarlicke (1996) revisan diversos métodos para determinar mercurio total y/o diferenciando las distintas especies. En dicha revisión se destacan los métodos 29 y 101A de la EPA, el método para la adsorción y especiación del mercurio (MESA) y el HEST (tren de muestreo para elementos peligrosos). El MESA consiste en la disposición en serie de cuatro tubos rellenos de diferentes especies adsorbentes, donde se retienen las formas del mercurio de manera selectiva, este método también lo emplean Prestbo y Bloom (1995) que lo comparan con el método de la EPA y con el HEST, encontrando valores similares en los tres. El método HEST, también empleado por Cooper (1993) consiste en ubicar dos filtros de carbón activo, donde se retiene el mercurio, tras el filtro de fibra de cuarzo.

Meij (1991) hace una revisión de distintos adsorbentes para retener mercurio, disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 10%,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.2N,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.2M +  $\text{AgNO}_3$  0.025M,  $\text{KMnO}_4$  al 1.5% en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% y observa distintos problemas al trabajar con gases efluentes de centrales térmicas de carbón debido al alto

contenido en  $\text{SO}_2$ , por lo que prefiere emplear como adsorbente una disolución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  al 4% en  $\text{HNO}_3$  4M. Dentro de los adsorbentes sólidos cita el Chromosorb (W,P), Tenax-GC, Carbosieve-B, Dowex 1x8, carbón activo, carbón activo iodado, lanas de oro y plata, CuI, entre los que finalmente escoge el carbón activo, ya que también retiene el HCl, HF, HBr,  $\text{SeO}_2$  y otros compuestos.

Metzger y Braum (1987) sin embargo, prefieren como adsorbente el carbón activo iodado o una disolución de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  en  $\text{HNO}_3$  para la retención de mercurio en un ensayo de combustión en laboratorio. También comprueban que el agua es un adsorbente muy bueno para retener el  $\text{Hg}^{+2}$ .

Matsumura (1974) ya estudiara anteriormente la adsorción del carbón activo y de su variante iodada. Krishnan y col. (1994) sin embargo, realizan un estudio sobre la capacidad de adsorción de distintas variantes comerciales del carbón activo.

Junto con el carbón activo el otro adsorbente sólido más empleado es la lana de oro, Brosset e Iverfeldt (1989) presentan los resultados de un ejercicio interlaboratorio en el que se emplean dos tubos con oro para retener el mercurio con una variación menor del 5% en los resultados obtenidos. Otros ensayos con resultados similares los realizan Slemr y col. (1985), Fitzgerald (1986), Brosset (1987), Xiao y col. (1991).

### **3.5.1.- Método empleado para el muestreo de $\text{Hg}^{+2}$**

En el inicio del presente estudio se optó por recoger  $\text{Hg}^{+2}$  y el  $\text{Hg}^0$  por separado. El  $\text{Hg}^{+2}$ , se recoge en los borboteadores del tren de muestreo empleado para la retención de los distintos metales traza estudiados, mientras que para el  $\text{Hg}^0$ , se emplea un sistema de muestreo con un adsorbente sólido. De este modo, el método de muestreo del  $\text{Hg}^{+2}$  es el mismo que el descrito para los metales traza en el apartado 3.4.

El método aquí descrito, fue el empleado durante la campaña de muestreos realizada durante los años 1997-1998 en las distintas centrales estudiadas. Al término de ésta y una vez que se dispuso de los datos necesarios para la realización de balances de masas de los distintos elementos, se comprobó que el mercurio presentaba un ajuste muy malo en todas las centrales, alrededor del 10%, valor notablemente inferior al obtenido para el resto de elementos. A la vista de los resultados obtenidos, se supuso que el error se producía por la falta de retención en el muestreo de chimenea, de todo el mercurio emitido.

En el año 2000 se dispuso de la posibilidad de volver a realizar una serie de muestreos en la central térmica de As Pontes y además también se estrenó una nueva sonda para el muestreo en chimenea, que permite el disponer con facilidad de 5 borboteadores en el baño refrigerante.

Con esta nueva sonda, de similares características que la empleada para el muestreo del resto de los metales traza, se ensayó el método nº29 de la EPA anteriormente mencionado. La única modificación que se introdujo fue la eliminación de los borboteadores vacíos. De este modo, la disposición de las disoluciones absorbentes empleadas es la siguiente: los dos primeros borboteadores llevan una disolución del 10% de peróxido de hidrógeno y un 5% de ácido nítrico, el tercero y cuarto llevan una disolución del 4% de permanganato potásico y ácido sulfúrico al 10%, finalmente el quinto está relleno de gel de sílice para retener la humedad.

### **3.5.2.- Método empleado para el muestreo de $\text{Hg}^0$**

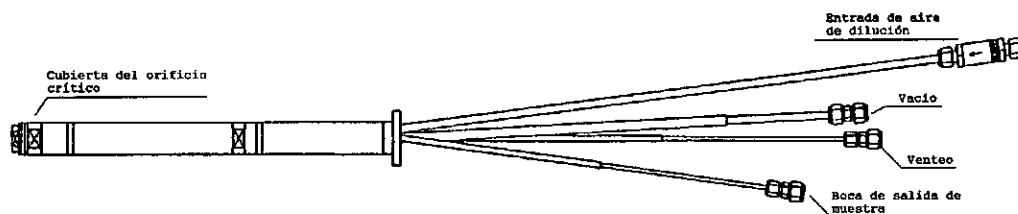
En un principio para la retención del  $\text{Hg}^0$  se selecciona el método de muestreo basado en la lana de oro. Teniendo en cuenta que el  $\text{Hg}^{+2}$  queda retenido en los borboteadores, es necesario un sistema que recoja eficientemente el  $\text{Hg}^0$ . De entre las tres posibilidades planteadas en la bibliografía, borboteadores, carbón activo y lana de oro, se descarta el uso de los borboteadores ya que el empleo de éstos obligaría a realizar dos muestreos seguidos en chimenea, por lo

que sería necesario disponer del doble de material, ya que no habría tiempo a realizar una buena limpieza. El sistema de muestreo con carbón activo parece que presenta más defensores que la lana de oro, pero en nuestro caso era más problemático, ya que para poder explotar las ventajas que presenta el carbón activo es necesario un sistema de desorción térmica con trampa fría y conectado directamente al sistema de medición. Al no disponer de esos medios sería necesario realizar una extracción en ambos casos, y en este proceso ya cobra ventajas la lana de oro, por ser mucho más fácil su recuperación del tubo de muestreo y su reutilización.

Hay una serie de inconvenientes que se suelen plantear al muestreo con lana de oro:

▲ El primero, son los valores altos en los blancos, pero Lindqvist y col. (1991) indican que los problemas de contaminación pueden ser minimizados y obtener blancos despreciables con un manejo y muestreo correctos. Para conseguirlo se trata el oro con  $\text{HNO}_3$  concentrado en un horno microondas antes del muestreo, se aclara bien con agua Milli-Q y se guarda herméticamente cerrado hasta ser introducido en los tubos que se conectan a la sonda.

▲ Otros problemas derivan de su volumen de ruptura, así como de la temperatura de los gases que pueden provocar posibles desorciones del mercurio ya amalgamado, Brosset e Iverfeldt (1989) han demostrado que las pérdidas se realizan al muestrear volúmenes superiores a los 300 litros, con caudales entre 0.5 y 1.5 L/min o superiores. Para evitar estos problemas el muestreo se realiza con una sonda de tipo EPM10 (figura 5), ésta permite recoger aire exterior para que ejerza un factor de dilución y así disminuya la temperatura de los gases que pasan a través de los tubos con el oro. También se controla el volumen total, suma del aire de dilución y el volumen muestreado para no sobrepasar los 300 litros.

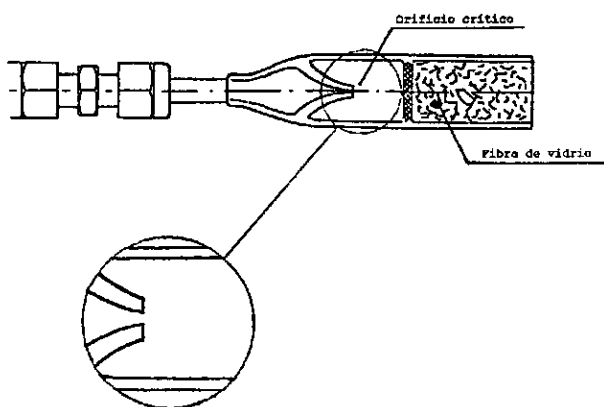


**Figura 5.- Sonda EPM10 para el muestreo de mercurio elemental.**

En el muestreo se emplean dos tubos de unos 10 cm de largo, rellenos cada uno con 1 g de lana de oro enrollada (tratada como se ha indicado anteriormente), aunque no prensada. Éstos se conectan a la boca de salida de muestra. El montaje diseñado consta de:

- ▲ Dos filtros que garantizan un aire de dilución limpio. Un filtro de carbón activo para así garantizar que esté libre de mercurio, y un filtro de gel de sílice para que la humedad no afecte a la bomba.
- ▲ Una bomba que succiona el aire exterior y lo impulsa por la boca de entrada de aire de dilución en la sonda EPM10.
- ▲ Una válvula de purga para evitar sobrepresiones y un manómetro para controlar la presión.
- ▲ La sonda, está diseñada de tal modo, para que la circulación del propio aire de dilución genere, por efecto Venturi, una bajada de presión en un orificio crítico (figura 6) y éste suministra así un caudal fijo.

El muestreo se realiza durante aproximadamente 24 horas y el flujo de gas efluente es de 0.050 L/min garantizado por el orificio crítico. Finalmente, se recoge la lana de oro y se almacena en una cápsula de vidrio herméticamente cerrada a -20 °C hasta su análisis.



**Figura 6.- Detalle del orificio crítico situado en el cabezal de la sonda EPM10.**

En los ensayos llevados a cabo en el año 2000 en la central de As Pontes de García Rodríguez, también se han realizado nuevos ensayos empleando la lana de oro, aunque ahora con tres tubos en serie y un mejor sistema para el control del caudal de gas. En estas nuevas pruebas se han obtenido resultados notablemente mejores que los anteriores.

El método de muestreo nº29 de la EPA presenta el inconveniente de que es incompatible con el estudio de las emisiones de aniones, ya que las disoluciones empleadas interfieren fuertemente en los análisis posteriores. Por ello, en estos momentos en el Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña en colaboración con la Sección de Medio Ambiente de la Central Térmica de As Pontes de García Rodríguez, se prosigue con la búsqueda de un método de muestreo que permita realizar simultáneamente ambos estudios, mediante la combinación de adsorbentes sólidos como la lana de oro y borboteadores.

#### 4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREN, A.W.; KLEIN, D.H. y TALMI, Y. (1975). "Selenium in coal fired steam plant emissions". *Environmental Science & Technology*. 9 (9), 856-858.
- BERMEJO MARTÍNEZ, F. (1963). "Tratado de química analítica cuantitativa". Ed. *Imprenta del Seminario Conciliar*. Santiago de Compostela, España.
- BROSSET, C. (1987). "The behavior of mercury in the physical environment". *Water, Air and Soil Pollution*. 34, 145-166.
- BROSSET, C. e IVERFELDT, A (1989). "Interaction of solid gold with mercury in ambient air". *Water, Air and Soil Pollution*. 43, 147-168.
- CALVO REVUELTA, C. (1996). "Caracterización de 37 compuestos en las emisiones de centrales térmicas". Informe final. Departamento de Química Analítica. Universidade da Coruña.
- CARPI, A. (1997). "Mercury from combustion sources: a review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere". *Water, Air and Soil Pollution*. 98, 241-254.
- CEA (1994). "Trace emission project management - phase I". Report for the Canadian Electrical Association. CEA N°9236 G 906.
- CIANCIARELLI, D.J. y MEADOWS, A.R. (1991). "Evaluation of modified particulate trains for the measurement of selected toxic metals from municipal solid waste incinerators". Ottawa, On, Canada, Environment Canada, Pollution Measurement Division.
- EPA (Environmental Protection Agency) (1988). "Method 0012, Methodology for the determination of metals emissions in exhaust gases from hazardous waste incineration and similar combustion sources, Test methods for

evaluating solid waste: Physical/Chemical methods SW-846". Ed. *Office of solid waste and emergency response*.

EPA (Environmental Protection Agency) (1992). "Método n° 101A: Determination of particulate and gaseous mercury emissions from sewage sludge incinerators". CFR (Code of Federal Regulations). Protection of Environment. Ed. *US Government Printing Office*. 40, Part. 61.

EPA (Environmental Protection Agency) (1995). CFR (Code of Federal Regulations). Protection of Environment. Ed. *US Government Printing Office*. 40, Part. 60.

"Método 1: Sample and velocity traverses for stationary sources"

"Método 2: Determination of stack gas velocity and volumetric flow rate (Type S pitot tube)"

"Método 3: Gas analysis for carbon dioxide, oxygen, excess air, and dry molecular weight"

"Método 4: Determination of moisture content in stack gases"

"Método 5: Determination of particulate emissions from stationary sources"

"Método 12: Determination of inorganic lead emissions from stationary sources"

"Método 13A: Determination of total fluoride emissions from stationary sources; SPADNS zirconium lake method"

"Método 13B: Determination of total fluoride emissions from stationary sources; specific ion electrode method"



“Método 17: Determination of particulate emissions from stationary sources (in stack filtration method)”

“Método 26: determination of hydrogen chloride emissions from stationary sources”

EPA (Environmental Protection Agency) (1995). CFR (Code of Federal Regulations). Protection of Environment. Ed. US Government Printing Office. 40, Part. 60.

“Método 29: Methodology for the determination of metals emissions in exhaust gases from stationary sources”.

FITZGERALD, W.F. (1986). “Cycling of mercury between the atmosphere and oceans”. Ed. NATO ASI SER.. C185 (363-408).

GALBREATH, K.C. y ZYGARLICHE, C.J. (1996). “Critical Review. Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases”. *Environmental Science & Tehnology*. 30 (8), 2421-2425.

GULLET, B.K. y RAGMUNATHAN, K. (1994). “Reduction of coal - based metal emissions by furnace sorbent injection”. *Energy & Fuels*. 8, 1068-1076.

KLEIN, D.H.; ANDREN, A.W.; CARTER, J.A.; EMERY, J.F.; FELDMAN, C.; FULKERSON, W.; LYON, W.S.; OGLE, J.C.; TALMI, Y.; Van HOOK, R.I. y BOLTON, N. (1975). “Pathways of thirty - seven trace elements through coal - fired power plant”. *Environmental Science & Technology*. 9 (10), 973-979.

KRISHNAN, S.V.; GULLET, B.K. y JOZEWICZ, W. (1994). “Sorption of elemental mercury by activated carbons”. *Environmental Science & Technology* 28, 1506-1512.

- LARJAVA, K.; REITH, J. y KLOCKOW, D. (1990). "Development and laboratory investigations of a denuder sampling system for the determination of heavy metal species in flue gases at elevated temperatures". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 38, 31-45.
- LINDQVIST, O.; JOHANSSON, K.; AASTRUP, M.; ANDERSON, A.; BRINGMARK, L.; HOVSENIUS, G.; HAKANSON, L.; IVERFELDT, A.; MEILL, M. y TIMM, B. (1991). "Mercury in the swedish environment recent research on causes, consequences and corrective methods". *Water, Air and Soil Pollution*. 55, 1-261.
- MATSUMURA, Y. (1974). "Adsorption of mercury vapor on the surface of activated carbous modified by oxidation or iodization". *Atmospheric Environment*. 8, 1321-1327.
- MEIJ, R. (1991). "A sampling method based on activated carbon for gaseous mercury in ambient air and flue gases". *Water, Air and Soil Pollution*. 56, 117-129.
- METZGER, M. y BRAUN, H. (1987). "In situ mercury speciation in flue gas by liquid and solid sorption systems". *Chemosphere*. 16 (4), 821-832.
- NOTT, B.R.; PRESTBO, E.; HUYCK, K.A.; OLMEZ, I.; DEWEES, W. y TAWNEY, C.W. (1994). "Evaluation and comparison of methods for mercury measurement in utility stack gas" en "Proceedings of The air and waste management association 87th annual meeting and exhibition". Cincinnati, OH, USA. 94-MP6.02.
- PRESTBO, E.M. y BLOOM, N.S. (1995). "Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue gas: methodology, artifacts, intercomparison and atmospheric implications". *Water, Air and Soil Pollution*. 80, 145-158.

- SCHROEDER, W.H.; YARWOOD, G. y NIKI, H. (1991). "Transformation processes involving mercury species in the atmosphere results from a literature survey". *Water, Air and Soil Pollution*. 56, 653-666.
- SCHUSTER, E. (1991). "The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - a review or the literature". *Water, Air and Soil Pollution*. 56, 667-680.
- SLEMR, F.; SCHUSTER, G. y SEILER, W. (1985). "Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury". *Journal of Analytical Chemistry* 3, 407-434.
- WARD, T.E.; LOGAN, T.J.; MIDGETT, M.R.; JAYANTY, R.K.M. y GERTKNECHT, W.F. (1985). "Field validation of EPA proposed method 108 for measurement of inorganic arsenic emissions from stationary sources". *JAPCA*. 35, 822-827.
- WARD, T.E. (1993). "Multiple metals stack emission measurement methodology for stationary sources, current status PB93 - 185734". EPA/600/A-93/089. Research Triangle Park. US Environmental Protection Agency.
- XIAO, Z.F.; MUNTHE, J. y LINDQVIST, O. (1991). "Sampling and determination of gaseous and particulate mercury in the atmosphere using gold - coated denuders". *Water, Air and Soil Pollution*. 56, 141-151.

## **Capítulo IV**

### **Preparación de las muestras**

---

<b>1.- INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>91</b>
1.1.- Material y equipos .....	91
1.2.- Reactivos .....	92
 <b>2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS LÍQUIDAS .....</b>	 <b>93</b>
 <b>3.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS SÓLIDAS .....</b>	 <b>93</b>
3.1.- Preparación para el análisis de metales traza .....	94
3.1.1.- Métodos por vía seca .....	94
3.1.2.- Métodos por vía húmeda .....	96
3.1.3.- Métodos de extracción por microondas .....	98
3.1.4.- Método empleado en este estudio .....	102
3.2.- Preparación de la lana de oro. Método empleado .....	109
3.3.- Preparación para el análisis de compuestos halogenados .....	111
3.3.1.- Métodos de preparación .....	111
3.3.2.- Método empleado .....	114
 <b>4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	 <b>116</b>



## 1.- INTRODUCCIÓN

El objetivo final de esta parte del proceso analítico es obtener unas muestras ya dispuestas para su posterior análisis. Cada se someterá a un proceso diferente en función de los analitos que se van a analizar, sus propiedades físicas y los requisitos propios de la técnica analítica que se va a emplear.

Ésta es una etapa fundamental en el proceso analítico, porque cualquier error cometido en esta fase provocará una mayor incertidumbre e incluso resultados fallidos.

Las extracciones cuando proceden, deben de ser lo más eficaces posibles, recuperando cuantitativamente todos los analitos que se van a analizar a posteriori. Se deben evitar posibles pérdidas o contaminaciones, para así obtener una buena exactitud. Al mismo tiempo, las distintas operaciones de trabajo en el laboratorio como enrasas de matraces y pipeteos se deben de cuidar a fin de lograr una buena precisión.

### 1.1.- MATERIAL Y EQUIPOS

- ▲ Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 2380.
- ▲ Sistema de generación de hidruros en discontinuo Perkin Elmer modelo MHS-10.
- ▲ Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 4100 equipado con cámara de grafito modelo HGA-700 y sistema corrector de fondo de deuterio. El equipo dispone de inyector automático AS-70.
- ▲ Lámparas de cátodo hueco unielementales para cada metal estudiado.
- ▲ Espectrofotómetro de ionización de plasma acoplado con detector de masas Perkin Elmer modelo Elan 6000 de los Serveis Científic - Technics de la Universitat de Barcelona.
- ▲ Sistema de digestión por microondas Milestone, modelo MLS 1200 que consta de magnetrón con frecuencia de 2450 MHz y una potencia máxima de

1000W, módulo extractor de gases EMS y módulo de cierre automático a presión controlada ACM 100.

- ▲ Reactores de alta presión de teflón con un volumen interno de 80 mL y que pueden alcanzar una presión máxima de 1420 psi, los cuales se insertan en un carrusel con capacidad para 8 reactores.
- ▲ Estufa de desecación con control termostático de temperatura.
- ▲ Mortero de porcelana o de bolas de ágata.
- ▲ Tamices con luz de malla de 1 mm y 0.2 mm.
- ▲ Balanza analítica capaz de apreciar 0.1 mg.
- ▲ Filtros Whatman de celulosa del n°40.
- ▲ Material fungible de uso común en el laboratorio.

## **1.2.- REACTIVOS**

- ▲ Disoluciones patrón de As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se y Zn de 1000 µg/mL para absorción atómica (Panreac). A partir de estas disoluciones patrón se preparan disoluciones de trabajo por diluciones sucesivas.
- ▲ Ácido nítrico 70% para análisis (Baker).
- ▲ Ácido nítrico 60% para análisis (Panreac).
- ▲ Ácido clorhídrico 38% para análisis (Baker).
- ▲ Ácido clorhídrico 32% para análisis (Merck).
- ▲ Ácido clorhídrico 37% (máx. 0.0000005% de Hg) para análisis (Panreac).
- ▲ Ácido fluorhídrico 51% para análisis (Baker).
- ▲ Ácido sulfúrico 96% para análisis (Panreac).
- ▲ Permanganato potásico purísimo (Probus).
- ▲ Borohidruro sódico para síntesis (Merck).
- ▲ Hidróxido sódico para análisis (Panreac).
- ▲ Silicona antiespumante 30% (Fluka).
- ▲ Sistema de agua ultrapura Milli-Q (Millipore) de 18 MΩ.cm<sup>-1</sup> de resistividad .

## **2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS LÍQUIDAS**

Durante toda la fase de pretratamiento de las muestras líquidas se siguen las recomendaciones especificadas en los métodos EPA n°26A y n°29 (1995).

En cada muestreo realizado se toman las siguientes muestras líquidas: dos disoluciones acuosas correspondientes a los dos primeros borboteadores de la sonda de chimenea y la disolución del tercer borboteador que presenta una concentración de peróxido de hidrógeno cercana al 10%. Si además se realiza un muestreo de mercurio, se recogen cuatro muestras más, cuyas composiciones aproximadas son: dos muestras con un 5% de ácido nítrico y un 10% de peróxido de hidrógeno y otras dos con un 4% de permanganato potásico y un 10% de ácido sulfúrico. De todas ellas se tiene un volumen aproximado de 300 mL.

Para su posterior análisis, se recogen las disoluciones de los borboteadores y se enrasan en un matraz a 500 mL con agua Milli-Q. No es necesaria la acidificación de las muestras para su conservación, ya que en el caso de las muestras acuosas y la disolución del 10% de peróxido de hidrógeno, el pH está comprendido entre 1 y 2, debido al SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> presentes en los gases emitidos, siendo notablemente inferior en el caso de las disoluciones previamente aciduladas con ácidos nítrico y sulfúrico. Finalmente, las muestras se almacenan en envases de polipropileno en frigorífico a 4 °C hasta el momento de su análisis.

## **3.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS SÓLIDAS**

En cada muestreo se toman las siguientes muestras sólidas: carbón, ceniza, escoria y el filtro donde se recogen las partículas volantes.

En su pretratamiento, en primer lugar, es necesario reducir las muestras sólidas a un tamaño de partícula adecuado para su posterior digestión. Para ello, tanto el carbón, como la ceniza y la escoria se secan en estufa a 50 °C durante 24 horas, se dejan enfriar en un desecador y posteriormente se muelen en mortero de porcelana o en un mortero de bolas de ágata y se tamizan con una luz de 0.2



mm. Los filtros empleados en el muestreo de partículas en chimenea se dejan 12 horas a 50 °C en la estufa y luego se sigue con ellos la misma rutina. La lana de oro se trata tal y como sale del tubo para así poder reutilizarla.

Las técnicas analíticas a emplear requieren que las muestras sean introducidas en forma líquida, para ello es preciso la digestión y disolución de las matrices a analizar (carbón, ceniza, escoria y filtro de partículas). En esta fase, se busca la digestión total de la muestra, es decir, eliminar cualquier resto sólido. Ésto en ocasiones no es posible, quedando ciertos restos no atacados, pero en ese caso hay que lograr la extracción cuantitativa de los metales objeto de estudio, pasando éstos en su totalidad a la fase líquida que luego se analizará.

### **3.1.- PREPARACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE METALES TRAZA**

En el análisis de metales traza, para lograr la disolución completa de la muestra existen diversos métodos, de manera clásica se usan:

- Métodos por vía seca (calcinación), implican la completa combustión de toda la materia orgánica en horno de mufla, seguida de la disolución de los constituyentes minerales, usando generalmente, ácidos fuertes.
- Métodos por vía húmeda, se basan en la destrucción de la materia orgánica y posterior disolución de los constituyentes minerales, tratando la muestra con agentes oxidantes y calentamiento convencional.
- Hoy en día estos métodos han sido prácticamente desplazados por la digestión con energía de microondas, debido a su rapidez y fiabilidad.

#### **3.1.1.- Métodos por vía seca**

En la bibliografía se recogen distintas temperaturas de calcinación que suelen estar comprendidas entre 450 y 550 °C. El principal problema de estos métodos son las pérdidas por volatilización, pérdidas que dependen en gran manera de la temperatura y tiempo empleados en el horno. Otro problema es la lentitud del método. Sus principales ventajas consisten en que requieren poco

volumen de reactivos, permiten mineralizar grandes cantidades de muestra, empleo de instrumentación simple y se necesita poca manipulación [Van Loon, 1985].

El método ASTM D 3683 (1989) para la determinación de metales traza en carbón, se emplea para ocho elementos (berilio, cromo, cobre, manganeso, níquel, plomo, vanadio y zinc). En éste se especifica una temperatura de calcinación de 500 °C, luego se disuelve en una mezcla de 3 mL de agua regia y 5 mL de HF. Pero incluso a esta baja temperatura, Akers y col. (1990) encontraron que el cromo no fue detectado en una muestra de referencia que certificaba contener 11 µg/g. Sin embargo se obtuvieron valores correctos para bario, cadmio, plomo y zinc.

También Sager (1993) encuentra adecuada la calcinación para determinar cadmio y zinc en carbón, mientras que sufre pérdidas por volatilización de arsénico y antimonio. En su caso calienta las muestras a 450 °C hasta cenizas, que son disueltas con una mezcla de HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HF. Para el antimonio se recogieron 0.25 g de las cenizas y se mezclaron con 0.5 g de NH<sub>4</sub>Cl, calentando a 220 °C durante 2 h, posteriormente se diluyó con 10 mL de HCl 1:1 durante 0.5 h a 80 °C. Para la determinación de arsénico se recogen 0.5 g de cenizas se añaden 2 mL de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1 y se calienta suavemente hasta evaporación del ácido nítrico (≈24 h), luego se añaden 10 mL de HCl y se calienta a 80 °C 0.5 horas.

Finkelman y col. (1990) realizan un estudio de pérdida de elementos volátiles en una calcinación a 550 °C, que es la temperatura generalmente empleada en la U.S. Geological Survey para calcinar muestras de carbón [Walthall y Fleming, 1989] y encuentran que 8 de los 30 elementos estudiados sufren pérdidas superiores al 10% en un número considerable de muestras (Tabla I).

**Tabla I.- Elementos volatilizados en la calcinación de carbón a 550 °C según Walthall y Fleming, 1989.**

Elemento	% Volatilizado	Nº de muestras
Br	> 95	10 de 10
Se	80 - 95	10 de 10
Hg	40 - 75	7 de 7
Ni	10 - 30	10 de 10
Sr	10 - 30	6 de 9
Sb	10 - 20	6 de 10
W	10 - 20	6 de 10
U	10 - 30	5 de 8

Doughten y Gillison (1990) presentan una buena coincidencia con los valores certificados para 23 metales en carbón, entre ellos todos los que presentaban volatilidad en los estudios previamente citados. En su método se calienta el carbón a 525 °C durante 36 h, posteriormente a 100 mg de cenizas se le añaden 7 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, se cierra la bomba y se calienta a 200 °C toda la noche; después de enfriar se añaden a la bomba 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 10 mL de HF; se cierra la bomba y se calienta a 200 °C durante 4 h más; después se destapa y se calienta hasta sequedad, finalmente se añaden 10 mL de HCl 2 N y se calienta suavemente para la disolución.

Dale y Riley (1996) encuentran que la calcinación de carbón a 450 °C seguida de una disolución con una mezcla de HNO<sub>3</sub> : HCl : HF es adecuada para elementos como Cd, Sb, Pb, Ni, As, Be, Co, Cr, Zn, ..., aunque no lo comprueban con materiales de referencia.

### **3.1.2.- Métodos por vía húmeda**

Estos métodos permiten el tratamiento simultáneo de un elevado número de muestras y se desarrollan a bajas temperaturas, con lo que se reduce la posible pérdida de elementos volátiles. Pero en ellos no se puede emplear grandes cantidades de muestra, requieren una supervisión constante por parte del

operador, el tiempo invertido en la operación puede ser grande y si se trata de un sistema abierto, existe el riesgo de contaminación de la muestra y además, la introducción de cantidades relativamente grandes de reactivos puede producir contaminación debidas a las impurezas de los mismos, lo que conlleva a valores altos de los blancos.

Sager (1993) compara el método por vía seca anteriormente citado, con uno por vía húmeda donde toma 0.1 g de carbón al que añade 3 mL de  $\text{HNO}_3$  en una bomba de PTFE (politetra fluoretileno) y calienta entre 18 y 24 h a  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Para las cenizas se añade a mayores 0.5 mL de HF. Este método no presenta las pérdidas de la calcinación por vía seca, pero indica que hay que prestar especial atención a los blancos de muestra, especialmente en el caso del Hg a causa de los ácidos empleados. Es necesario tanto tiempo para poder determinar As por generación de hidruros, ya que sino se forman espumas interferentes. En el caso de las cenizas, indica que se puede aumentar la cantidad de muestra, aunque no en el carbón, debido a la oxidación del carbono por los ácidos que desprenden gran cantidad de vapores.

Querol y col. (1993) probaron diferentes procedimientos de disolución de muestras de carbón, encontrando que el B, Se, As y Pb son elementos volátiles que pueden perderse. Para prevenir ésto, usaron un proceso de dos etapas, en el cual, la muestra de carbón se ataca primero con ácido nítrico en una bomba cerrada de PFA (perfluoro alcoholxil) a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , se centrifuga y el residuo no disuelto es digerido con  $\text{HClO}_4$ , HF y  $\text{HNO}_3$ .

Huerta Huerta (1998) presenta un método modificado del de Querol y col. (1993), en él se pesan 0.15 g de muestra en una bomba de PFA, se añaden 2.5 mL de  $\text{HNO}_3$ , se cierra la bomba y se calienta a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Tras centrifugar, el residuo no soluble se transfiere de nuevo a la bomba y se lleva a sequedad. Se añaden 2.5 mL de  $\text{HClO}_4$  y 2 mL de  $\text{HNO}_3$  y se lleva a sequedad calentando a  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . Se repite el proceso hasta disolución total y se añaden

finalmente 2.5 mL de  $\text{HNO}_3$ . Se junta con el primer extracto y se enrasa a 100 mL con agua Milli-Q.

Davison y col. (1974) realizan una digestión por vía húmeda para la determinación de 9 metales traza en cenizas de una central térmica. Para ello, añaden a 0.5 g de ceniza, 3.5 mL de  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  3:1 (agua regia), 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2.5 mL de  $\text{HF}$  en una bomba Parr, se cierra y calienta 2 h a 110 °C. Después de enfriar, añaden ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) para neutralizar el  $\text{HF}$  y consiguen una recuperación media del 95%.

Furuya y col. (1987) disuelven 10 mg de ceniza con 1 mL de  $\text{HClO}_4$  y 1 mL de  $\text{HCl}$ , Holcombe y col. (1985) emplean una mezcla de  $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{HClO}_4$ , Jakob y col. (1996) para 100 mg de ceniza emplean 2 mL de  $\text{HNO}_3$  y 2 mL de  $\text{HF}$  que calientan a 190 °C durante 6 h. También Martel y Rentz (1998) emplean una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HF}$  para carbón, ceniza y escoria.

Schramel y col. (1996) realizan una comparativa para la digestión de cenizas entre métodos por energía de microondas y las digestiones por vía húmeda, empleando materiales de referencia y obteniendo resultados satisfactorios por ambos métodos. Para la disolución de 50 - 70 mg emplean 1 mL de  $\text{HNO}_3$  que calientan a 170 °C durante otras 10 h, posteriormente añaden el  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

### **3.1.3.- Métodos de extracción por microondas**

Dentro de los métodos por vía húmeda, en los últimos años está creciendo especialmente el uso de la energía de microondas como fuente de calentamiento, ésta presenta una serie de ventajas frente a los métodos tradicionales. En primer lugar destaca la rapidez con la que se realizan las extracciones, ya que en pocos minutos se tratan muestras que con los métodos convencionales precisaban horas e incluso días; las temperaturas de trabajo son bajas, lo que evita las pérdidas por volatilización, más aún si se trabaja con recipientes cerrados; el volumen de reactivos empleado es pequeño, lo que favorece el que no haya contaminaciones y se pueden tratar varias muestras al

tiempo sin necesidad de atención por parte de un operario [Borman, 1988]; una ventaja adicional es la posibilidad de tener bajo control la presión y la temperatura de la digestión, gracias a los sistemas computerizados actuales [Grillo y Moses, 1992]. Entre los inconvenientes hay que destacar que no se puede tratar una gran cantidad de muestra al mismo tiempo y precisa el instrumental necesario.

En 1975 se empezó a emplear la energía de microondas como fuente de calor en las digestiones por vía húmeda. Durante los primeros años las aplicaciones eran escasas, y la mayoría se realizan con recipientes abiertos. Pero desde 1984 la situación cambió, y cada vez fueron más los artículos publicados empleando hornos microondas. Las principales razones que indujeron este incremento, son el desarrollo de equipos diseñados especialmente para el uso en el laboratorio y la aparición de materiales idóneos para esta técnica como son los distintos polímeros evolucionados a partir del teflón, que gracias a su resistencia, inercia y transparencia a la energía de microondas, que permiten una gran variedad de análisis y mejoraron especialmente las digestiones con recipientes cerrados a presión [Jassie y Kingston, 1988].

Ya en 1984, Nadkarni defiende el uso de la energía de microondas, como método de rutina, para la extracción de metales pesados del carbón, debido a que su velocidad permite tratar un gran número de muestras en poco tiempo. En sus ensayos, pesa 0.2 g de carbón y le añade 5 mL de agua regia y 2 mL de HF en un recipiente cerrado de teflón, lo introduce en el microondas junto con un vaso con 50 mL de agua y lo somete durante 3 min a 625 W, se abre el recipiente y se añade 1 g de  $H_3BO_3$  para calentarlo en baño de agua durante 10 min.

También Bettinelli y col. (1987) y Alvarado y col. (1988) recomiendan el empleo del microondas para la digestión de cenizas y de carbón, tras realizar una comparativa entre diferentes métodos.

Pese a estos primeros artículos, donde se presenta la energía de microondas, como una útil herramienta en la digestión de matrices sólidas para el

análisis de metales traza, su uso no se hace habitual en el estudio de los metales traza en el carbón y sus productos de combustión hasta los últimos 5 años, donde ya es común en la práctica totalidad de las referencias bibliográficas encontradas.

Atkin y col. (1995) toman aproximadamente 0.5 g de carbón y añaden 8 mL de HCl y 2 mL de HF, tras calentar durante 5 min con una potencia de 600 W, bajan la potencia a 300 W y calientan otros 5 min; finalmente tras enfriar añaden 20 mL de una mezcla de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  al 1.25% en HCl 2M y centrifugan a 3300 rpm durante 10 min. Si queda residuo seco lo tratan con el método empleado por Buggey y col. (1995) que es mucho más largo y complejo. Este método resulta excesivo, tanto en duración (casi 2 horas y 8 pasos intermedios), como en volumen de reactivos empleando 50 mL de una mezcla de ácidos.

Fadda y col. (1995) toman 0.2 g en un reactor de teflón y añaden 2 mL de HF, 4 mL de agua regia y 1 mL de  $\text{HClO}_4$  y tras cerrarlo someten la mezcla a tres etapas en microondas, 360 W durante 10 min, 540 W durante 20 min y 5 min a 360 W. Transfieren el líquido junto con el residuo no disuelto, a un plato para llevarlo a sequedad a 150 °C. Luego añaden 2 mL de  $\text{HNO}_3$  y agua, volviendo a llevar a sequedad, finalmente redisuelven con 2 mL de  $\text{HNO}_3$  y agua hasta 100 mL, calentando suavemente durante 15 min.

Jakob y col. (1996) emplean microondas para la digestión de cenizas, toman 0.1 g y les añaden 2 mL de  $\text{HNO}_3$  y 2 mL de HF digiriendo durante 30 min, finalmente, añaden en frío 40 mL de ácido bórico al 2.5%. Ikävalko y col. (1999) también emplean una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y HF (10 mL + 0.2 mL) para la digestión del carbón, con un programa de una hora de duración.

Schramel y col. (1996) analizan diferentes matrices, empleando la digestión por vía húmeda, pero indican que para la matriz más compleja de digerir, las cenizas de carbón, es necesario el uso de la digestión con microondas. Así, toman 50 mg y les añaden 2 mL de  $\text{HNO}_3$  y 0.5 mL de HF y lo someten durante

25 min a 640 W, después de enfriar añaden 5 mL de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y lo dejan 10 min a 400 W.

Hatanpää y col. (1997) encuentran problemas con el mercurio tanto en carbón como en cenizas, por lo que emplean un método de digestión diferente para este elemento (tabla II).

**Tabla II.- Condiciones de digestión para carbón y ceniza en Hatanpää y col. (1997).**

Matriz	Elemento	Masa de muestra (g)	Mezcla de ácidos
Carbón bituminoso	As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se y Tl	0.5	$\text{HNO}_3$ (10 mL) + HF (1 mL); $\text{H}_3\text{BO}_3$ (10 mL)
	Hg	2	$\text{HNO}_3$ (20 mL) + HCl (20 mL)
Ceniza	As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se y Tl	0.2	$\text{HNO}_3$ (10 mL) + HF (1 mL); $\text{H}_3\text{BO}_3$ (10 mL)
	Hg	1	$\text{HNO}_3$ (5 mL) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2.5 mL)

Kingston (1998) realiza ensayos con el protocolo de digestión de la EPA (método 3052) para distintas matrices, entre ellas las cenizas de carbón. En este método, la cantidad de muestra varía entre 0.2 y 2 g en función de su reactividad y potencial para la producción de gases. Se añaden 9 mL de  $\text{HNO}_3$  y 3 mL de HF, finalmente se añaden 2 mL de HCl, si entre los elementos a determinar se encuentran Ag y Sb. Luego, con una sonda de temperatura se programa el horno de microondas para que alcance 180 °C en 5.5 min y se mantenga a esa temperatura durante 9.5 min.

Bettinelli y col. (1998a) emplean para la extracción de metales traza en cenizas durante un ensayo interlaboratorio un método basado en la energía de microondas, usando agua regia o agua regia + HF en función del metal a tratar.

Lachas y col. (1999) observan tras comparar dos métodos de digestión, uno en vaso abierto y otro por microondas, que en esta última, la digestión con  $\text{HNO}_3$ , cuando se trabaja con carbones y sus cenizas, no es suficiente para la



recuperación de todo el analito (salvo en el análisis de arsénico y selenio). El mismo grupo de investigación presenta un estudio [Richaud y col., 2000] en el que se obtienen mejores recuperaciones al emplear una mezcla de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$  (5 mL + 5 mL + 2.5 mL) para 0.25 g de muestra, tanto carbón como sus cenizas.

En la bibliografía, también se encuentran referencias en las que se emplea la digestión con microondas, para la extracción de metales traza del filtro donde se recogen las partículas emitidas en centrales térmicas. Laitinen y col. (1996) emplean una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HF}$ , mientras que Bettinelli y col. (1998b) prefieren el uso de agua regia y  $\text{HF}$ .

#### **3.1.4.- Método empleado en este estudio**

La extracción aplicando la energía de microondas, se presenta como la técnica más adecuada, para carbón, ceniza y escoria, logrando una buena disolución de los metales traza de interés. Por ello, en este estudio se escoge esta técnica, como sistema de digestión de las muestras.

Los ácidos más empleados son:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HClO}_4$ . Estos ácidos tienen que cumplir una doble función, oxidar la materia orgánica para así poder eliminar futuras interferencias en la determinación y extraer cuantitativamente los analitos de interés.

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HClO}_4$  presentan propiedades muy interesantes, entre las que destacan su gran capacidad para la destrucción de la materia orgánica y su carácter oxidante, pero al mismo tiempo, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiene un punto de ebullición tan elevado que es capaz de deteriorar el teflón y el  $\text{HClO}_4$  concentrado presenta riesgo de explosión al entrar en contacto con la materia orgánica. Por ello, se prescinde de estos ácidos en las digestiones a realizar.

El  $\text{HNO}_3$  es un ácido muy oxidante y con capacidad para disolver gran cantidad de metales, por lo que se convierte en esencial para este trabajo.

Además, su uso no acarrea problemas. El HCl es recomendado por Kingston (1998) para estabilizar la Ag y el Sb en las extracciones con microondas, además la mezcla con el HNO<sub>3</sub> en proporción HCl - HNO<sub>3</sub> (3 : 1) denominada agua regia, resulta muy oxidante, lo cual es importante teniendo en cuenta la gran cantidad de materia orgánica presente en las muestras. Su efectividad es debida, en parte, a la producción de cloruro de nitrosilo (NOCl), uno de los agentes activos de la mezcla. Con el calentamiento el NOCl se disocia en el altamente corrosivo Cl<sub>2</sub> gas. Todo ésto, hace que el agua regia oxide muchos materiales con mayor eficacia que el HCl y HNO<sub>3</sub> por separado [Kingston y Jassie, 1988].

Por contra, el HCl tiene el inconveniente de que podría producir interferencias en la lectura del cromo en ICP-MS, ya que forma iones con el argon y el oxígeno de igual masa que algunos isótopos de metales objeto de estudio [Laitinen y col., 1996].

El HF es un agente útil para disolver los materiales con sílice. Los silicatos son convertidos en SiF<sub>4</sub> liberando los metales asociados. Para neutralizar el HF en exceso, es necesario añadir H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, para no tener problemas posteriores con el material de vidrio o con los equipos de medida. No obstante se procura evitar el uso de HF, para obtener valores de blancos más bajos [Paudyn y Smith, 1992], ya que éste es un ácido muy agresivo y necesita un reactivo adicional (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>).

Por ello, se realizan pruebas con dos mezclas diferentes, una compuesta por agua regia y otra con agua regia + HF. Se realizan ensayos con materiales de referencia de carbón y cenizas de carbón (tabla III), seleccionando el agua regia siempre que se obtengan niveles de recuperación adecuados y tan sólo se emplea el HF, para los metales y matrices en los que resulte imprescindible.

**Tabla III.- Materiales de referencia empleados**

Matriz	Código
Carbón bituminoso	NIST - SRM 1632b
Ceniza	NIST - SRM 1633b
Particulado urbano	NIST - SRM 1648

En el caso del material particulado retenido en el filtro sólo se hacen digestiones empleando la mezcla que lleva HF, ya que este ácido será necesario para digerir la fibra de vidrio del filtro. El material de referencia empleado para los ensayos es el CRM 1648 del NIST de particulado urbano, por su similitud con las muestras analizadas y también es usado en la bibliografía con el mismo fin [Bettinelli y col., 1998b].

Los programas de trabajo del horno microondas empleados en la digestión, son los presentados en la tabla IV. El programa en el que se emplea la mezcla de agua regia + HF (AR+HF) consta de dos etapas, ya que tras el proceso de digestión, es necesario añadir  $H_3BO_3$  para disolver los posibles flóculos de fluoruro de calcio que se pudieran formar y eliminar el ácido HF sobrante. Todos los programas terminan con una fase de potencia de 0W, que se emplea para ventilar el sistema y evitar los vapores ácidos.

**Tabla IV.- Condiciones de operación en la digestión con microondas.**

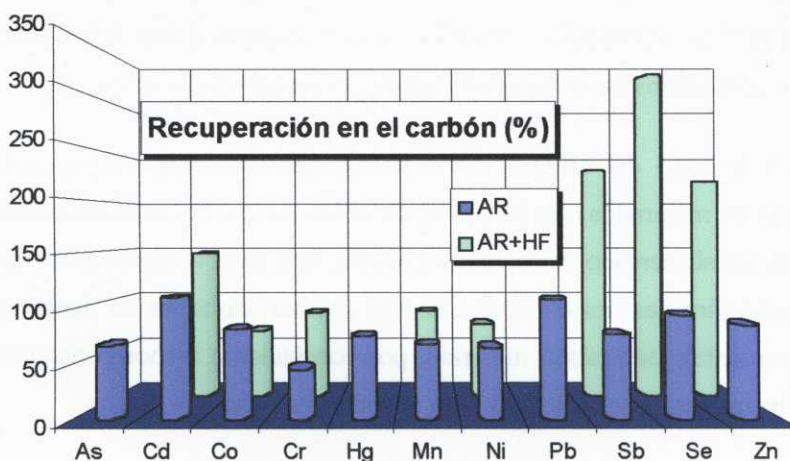
Mezcla	Condiciones
Agua Regia	5 min - 300 W → 3 min - 650 W → 3 min - 450 W → 3 min - 0 W
Agua Regia + HF	5 min - 300 W → 3 min - 650 W → 3 min - 450 W → 3 min - 0 W Se dejan enfriar las bombas y se añade 1 g de ácido bórico y 2 mL de agua Milli-Q y se pasa a la etapa siguiente 3 min - 450 W → 3 min - 0 W

También se tiene en cuenta en los procesos de digestión, la cantidad de muestra a digerir, los volúmenes de ácidos empleados y el volumen final al que es llevada cada muestra. Una vez que se han tratado las muestras, se filtran para eliminar las partículas sólidas de la matriz que no han sido digeridas en su totalidad. Las condiciones de trabajo finales son las presentadas en la tabla V.

**Tabla V.- Masa digerida y volúmenes de reactivos para cada matriz.**

Matriz	Volumen de Reactivo (mL)						Volumen Final (mL)
	Masa (g)	Mezcla	HCl	HNO <sub>3</sub>	HF	H <sub>2</sub> O	
Carbón	0.4	AR	6	2	-	1	25
	0.4	AR + HF	6	2	3	1	50
Ceniza	0.2	AR	6	2	-	1	25
	0.2	AR + HF	6	2	4	1	50
Escoria	0.2	AR	6	2	-	1	25
	0.2	AR + HF	6	2	4	1	25
Particulado	0.2	AR + HF	6	2	4	1	25

Con las condiciones de trabajo presentadas en la tabla V, se proceden a ensayar las dos mezclas, para así poder comprobar con cual de ellas se obtienen las mejores recuperaciones para cada una de las matrices o si en algún caso se observan problemas de interferencias en la medida.

**Figura 1.- Porcentajes de recuperación obtenidos en el carbón para cada elemento con las dos mezclas de ácidos ensayadas.**

Se puede observar en la figura 1, como la recuperación de los elementos estudiados es mejor para la mezcla de agua regia, siendo necesario el uso del ácido

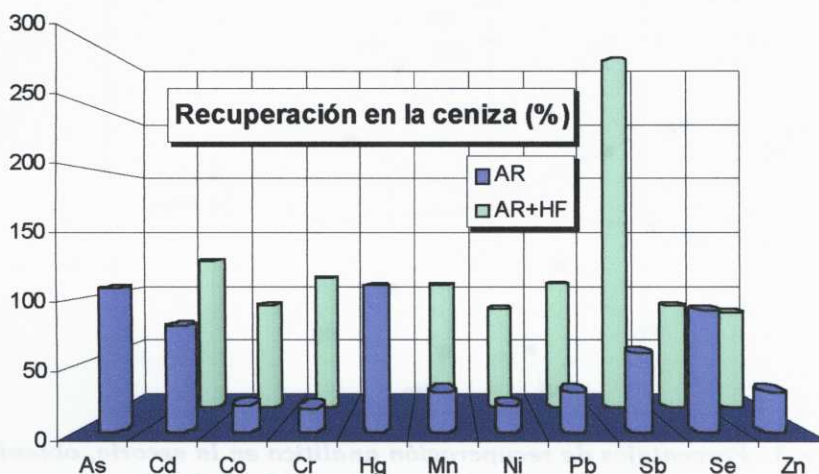
fluorhídrico para el cromo y el manganeso. El níquel presenta una recuperación muy similar con ambas mezclas, por lo que se prefiere usar la compuesta únicamente por agua regia por su mayor comodidad de uso. El arsénico y el mercurio presentan ciertos problemas de reproducibilidad con el uso del ácido fluorhídrico, por lo que se excluye su uso con éstos elementos. Seleccionando la mejor mezcla para cada elemento se obtienen unos porcentajes de recuperación satisfactorios, con un rango comprendido entre el 66% para el arsénico y el 110% para el cadmio. Los coeficientes de variación obtenidos con la mezcla seleccionada para cada elemento, tras la realización de seis réplicas son inferiores al 7%, con excepción del zinc, que presentó un coeficiente de variación del 10%.

El ácido fluorhídrico es necesario en las digestiones ácidas, para la completa disolución de los silicatos. Que la mayoría de los elementos se recuperen con una mezcla sin este ácido, puede ser debido a que éstos estén asociados preferentemente a diferentes sulfuros o a la materia orgánica, tal y como se dijo en el apartado 4.1 de la introducción. Sin embargo, cromo y manganeso se encuentran más comunmente en relación con minerales más refractarios como silicatos y carbonatos de ahí la necesidad de un ataque más agresivo.

A lo largo del estudio, estos porcentajes de recuperación, aún siendo buenos, serán mejorados con las muestras reales, ya que los materiales certificados existentes en el mercado (carbones y cenizas), son más similares a los habituales en centrales térmicas norteamericanas, que queman carbones de mayor calidad y menor porcentaje de residuo mineral y por consiguiente menor concentración de metales traza, lo que complica en gran medida su análisis.

En la figura 2 se pueden observar los porcentajes de recuperación obtenidos en la digestión de la ceniza. Aquí se puede observar como son mayoría los elementos que precisan el uso del ácido fluorhídrico. Es suficiente el agua regia para los elementos más volátiles (As, Cd, Hg, Sb y Se), seguramente depositados durante la condensación postcombustión sobre la superficie de las partículas de ceniza, por lo que un ataque suave es suficiente para su disolución. Los

porcentajes de recuperación oscilan entre el 80 y el 110%, tras elegir la mezcla adecuada, tan sólo el antimonio se va de este rango, superando en poco el 60%. Los coeficientes de variación obtenidos tras la realización de seis réplicas con la mezcla seleccionada, son ligeramente mejores que para el carbón, e inferiores al 6% para todos los elementos.

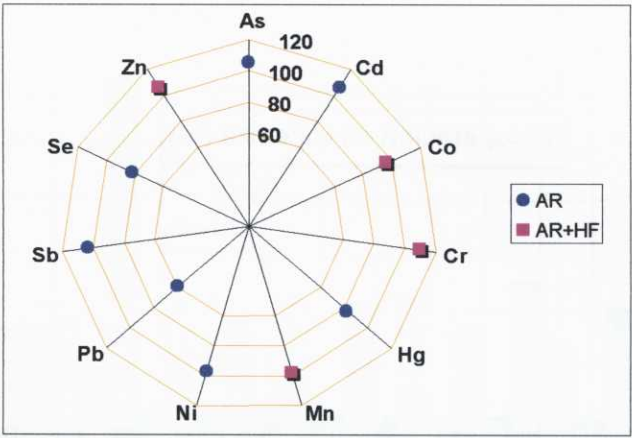


**Figura 2.- Porcentajes de recuperación obtenidos en la ceniza para cada elemento con las dos mezclas de ácidos ensayadas.**

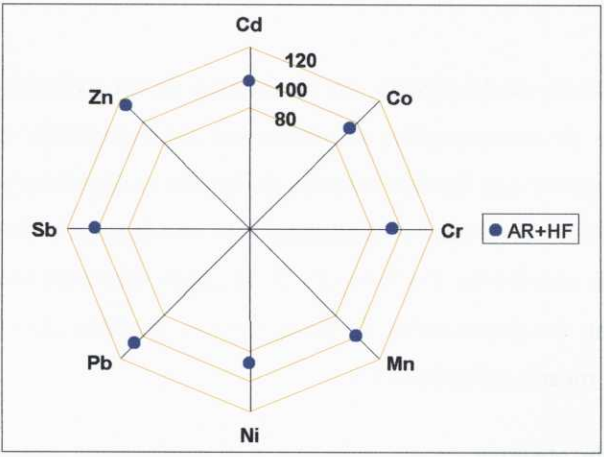
En el estudio de la escoria, no se dispuso de un material certificado, por ello los ensayos de recuperación se realizaron sobrecargando muestras reales. Nuevamente se ensayaron las dos mezclas ácidas en la digestión y se observaron, al igual que en el carbón, mejores recuperaciones con la mezcla de agua regia para la mayoría de los elementos. En la figura 3, se puede observar un diagrama en el cual se presentan los porcentajes de recuperación analítica obtenidos para cada elemento con la mezcla seleccionada.

Se puede observar como el cromo y el manganeso siguen precisando el uso del ácido fluorhídrico para su completa disolución, mientras que los elementos más volátiles, siguen presentando buenos porcentajes de recuperación empleando la mezcla de agua regia. Tan sólo el plomo no presenta una recuperación óptima

con esta mezcla, pero al añadir ácido fluorhídrico, se obtuvieron recuperaciones excesivamente elevadas, por lo que se prefirió el uso del agua regia para este elemento. Los coeficientes de variación obtenidos tras la realización de cuatro réplicas, son inferiores al 4% para todos los elementos.



**Figura 3.- Porcentajes de recuperación analítica en la escoria, obtenidos para cada elemento con las mezclas ácidas seleccionadas.**



**Figura 4.- Porcentajes de recuperación obtenidos en el análisis de los distintos elementos en el material particulado urbano.**

Finalmente, se presentan en la figura 4, los porcentajes de recuperación obtenidos en la digestión del material de particulado atmosférico. Como se indicó con anterioridad, en esta ocasión es necesario el uso del ácido fluorhídrico para el análisis de todos los elementos. Por ello no se ensayó la digestión con agua regia. Los coeficientes de variación obtenidos para esta matriz tras la realización de tres réplicas fueron inferiores al 5% para todos los elementos, con la excepción del plomo y el zinc, que presentaron una variabilidad del 7%.

A continuación se presenta en la tabla VI y a modo de resumen, qué elementos se analizan con cada mezcla y en cada matriz. El berilio, que no presentaba certificación en ninguno de los materiales ensayados, ha sido incluido en el grupo donde estaban presentes los elementos que se suponen con similares características de volatilidad y comportamiento en el proceso de combustión.

**Tabla VI.- Elementos digeridos con cada una de las mezclas de ácido estudiadas, para cada matriz.**

Matriz	Mezcla	Elemento
Carbón	AR	As - Be - Cd - Co - Hg - Ni - Pb - Sb - Se - Zn
	AR + HF	Cr - Mn
Ceniza	AR	As - Cd - Hg - Sb - Se
	AR + HF	Be - Co - Cr - Mn - Ni - Pb - Zn
Escoria	AR	As - Be - Cd - Hg - Ni - Pb - Sb - Se
	AR + HF	Co - Cr - Mn - Zn
Material particulado	AR + HF	As - Be - Cd - Co - Cr - Hg - Mn - Ni - Pb - Sb - Se - Zn

### 3.2.- PREPARACIÓN DE LA LANA DE ORO. MÉTODO EMPLEADO

En la única referencia encontrada, en la que se indican las condiciones de extracción del mercurio amalgamado en el muestreo de una chimenea de una central térmica, Gustin y col. (1996) emplean una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (70:30).



En este caso no se considera necesario el uso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ya que no existe materia orgánica que eliminar, que es su principal utilidad. Tan sólo hace falta un ácido fuertemente oxidante para pasar el mercurio elemental  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{+2}$  ( $E^0 = -0.851$ ) y así ponerlo en disolución. Como el nítrico tiene esa capacidad de oxidación ( $E^0 = 0.934$ ), en este estudio, para redissolver el mercurio amalgamado en el oro empleado en el muestreo, no se va a utilizar una mezcla de ácidos, sino que tan sólo se usará ácido nítrico. Para favorecer un proceso, que podría ser cinéticamente lento, se emplea la energía de microondas que mejora la capacidad disolvente del ácido nítrico.

De este modo, la lana de oro extraída del tubo de muestreo, se sitúa directamente en un reactor de teflón en el que se añaden 10 mL de ácido nítrico, necesarios para cubrir el gramo de oro. Se introduce el digestor en el horno y se somete a un programa suave de energía de microondas (tabla VII), para evitar fuertes calentamientos que pudiesen provocar la pérdida de parte del mercurio extraído.

**Tabla VII.- Condiciones de operación en la digestión en microondas de la lana de oro.**

	Potencia	Tiempo
Volumen 10 mL $\text{HNO}_3$	50 W	5 min.
	150 W	10 min.
	350 W	30 min.

Finalmente se disuelve con agua Milli-Q hasta 100 mL y se almacenan las muestras en frascos de polipropileno a  $4^\circ\text{C}$  hasta el momento de su análisis.

La lana de oro una vez digerida, se vuelve a someter al mismo proceso, para así garantizar que está libre de mercurio antes de reutilizarla en otro muestreo. Después, se enjuaga con agua Milli-Q, se seca y se guarda en cápsulas de vidrio herméticamente cerradas.

En las medidas realizadas en los extractos de la segunda digestión, se obtienen señales por debajo del límite de detección, tal y como se puede observar en la tabla VIII, lo que garantiza la eficacia del método empleado.

**Tabla VIII.- Valores medios de los blancos y segundas digestiones de la lana de oro.**

	Blanco	2ª Digestión
	Concentración (µg/L)	
Valor medio ± Desviación típica	0.056 ± 0.020	0.054 ± 0.031

### 3.3.- PREPARACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE COMPUESTOS HALOGENADOS

Para la determinación de los compuestos halogenados en las matrices sólidas, en algunos casos, es necesario un paso previo en el que se pongan éstos en disolución, ya que hay instrumental que requiere la introducción de la muestra en forma líquida. Independientemente de esto, en primer lugar todas las técnicas analíticas a emplear precisan reducir las muestras sólidas a un tamaño de partícula adecuado al igual que en el análisis de metales traza. Para ello, se siguen los pasos indicados en el comienzo del apartado 3.

Las matrices sólidas en las que se van a determinar flúor y cloro son: carbón, ceniza, escoria y el filtro para retener partículas de los gases de emisión.

#### 3.3.1.- Métodos de preparación

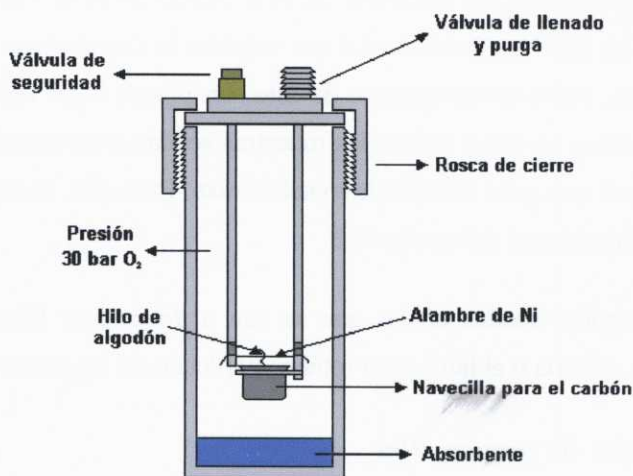
Dentro de los métodos de preparación, se pueden distinguir dos grupos, en función de si la matriz es combustible o no. Así, normalmente se suelen tratar de un modo distinto los carbones y las demás muestras.

Los métodos para la determinación de compuestos halogenados en el carbón, se suelen basar en la combustión de éste y de un modo u otro recoger los

gases generados, donde se supone que estarán presentes estos elementos teniendo en cuenta su elevada volatilidad.

El método ASTM D 2361-91 (1991) para la determinación de cloro en el carbón, se basa en la combustión de 1g de carbón en una bomba de combustión (figura 5) en atmósfera de oxígeno, donde se introducen 5 mL de carbonato amónico al 10% como disolución absorbente. Mientras que para la determinación de flúor en carbón, el método ASTM D 3761-91 (1991), recomienda el empleo de 5 mL de NaOH 1N como absorbente.

Nadkarni y Pond (1983) emplean un método similar, al de determinación de flúor, cloro y bromo, usando 5 mL de agua ultrapura como absorbente.



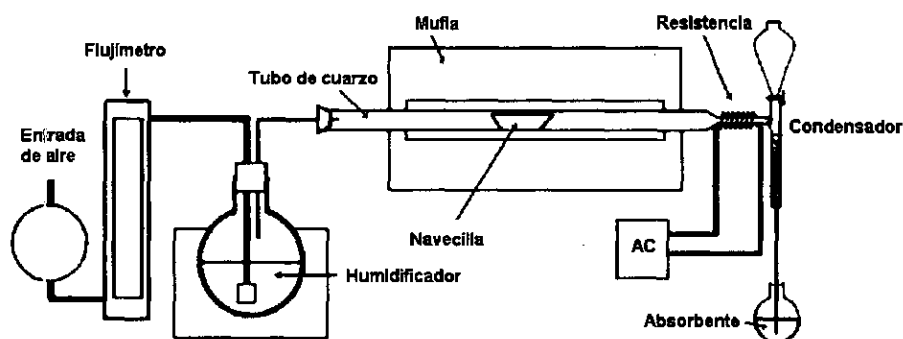
**Figura 5.- Bomba de combustión para la extracción de compuestos halogenados del carbón.**

También Martínez Tarazona y col. (1988) y Martínez Tarazona y Cardín (1990), emplean la bomba de combustión para determinar cloro en carbones asturianos y Jiménez y col. (1999) para carbones de Puertollano, siguiendo en todos los casos, los métodos recomendados por el ASTM.

Otras publicaciones no obstante, indican que los dos métodos ASTM para la determinación de cloro y flúor en el carbón ofrecen resultados inferiores a los reales [Davidson, 1996], especialmente cuando las concentraciones de ambos halógenos son altas, mayor de 300  $\mu\text{g/g}$  para el cloro [Dale y Riley, 1996] y mayor de 200  $\mu\text{g/g}$  para el flúor [Martínez Tarazona y col., 1994]. La posible explicación que encuentran a estas pérdidas se basa en dos motivos:

- Que parte del elemento no se desprenda en la combustión, por lo que permanecería junto con las cenizas inquemadas o incluido en la estructura molecular de alguna sal refractaria como la fluorita.
- Que en la purga de la bomba de combustión para su vaciado, junto con el gas salga parte del analito que no ha sido retenido por el absorbente.

Hoy en día presentan más defensores las técnicas basadas en una pirohidrólisis, especialmente para la determinación del flúor. Este método consiste, básicamente, en la combustión de carbón mezclado con sílice molida u otro fundente en un horno de tubo a una temperatura de, al menos 1100 °C bajo una corriente saturada de oxígeno que posteriormente se hace borbotear en una disolución absorbente (figura 6) [Conrad y Brownlee, 1988]. El calentamiento suele realizarse con un horno de mufla adaptado o por medio de una fuente de alta frecuencia.



**Figura 6.- Equipo para pirohidrólisis de carbón empleado por Conrad y Brownlee (1988).**

Esta técnica la emplean, Bettinelli (1983), Doolan (1987), Godbeer y Swaine, (1987), Conrad y Brownlee (1988) y Martínez Tarazona y col. (1994), para la determinación de flúor en carbón, mientras que Rice (1988) la emplea también para el cloro.

Cuando no se puede quemar la matriz, como en el caso de las cenizas o las escorias y se quiere realizar una extracción de los aniones para así disponer de ellos en disolución, se puede acudir a fusiones alcalinas empleando agentes fundentes. Ésto en la bibliografía se ha aplicado a carbones a los que previamente se les ha realizado una calcinación [Thomas y Gluskoter, 1974 y Doughten y Gillison, 1990]. No obstante estos métodos presentan gran cantidad de inconvenientes debido a la gran volatilidad de cloro y flúor que provoca grandes pérdidas en el calentamiento [Cox y Saari, 1987].

### **3.3.2.- Método empleado**

Para la disolución de los analitos, en la determinación de cloro y flúor en carbones, sería deseable disponer de un sistema para realizar la pirohidrólisis del carbón, no obstante al no disponer de este equipo, se emplean los métodos ASTM, basados en la bomba de combustión.

Para ello se introduce aproximadamente 1 g de carbón en la navicilla de la bomba (figura 5) y se añaden 5 mL de carbonato amónico al 10% como absorbente, se pone un fino hilo de níquel como resistencia, se cierra la bomba y se insufla  $O_2$  hasta una presión de 26-28 bares. Se introduce la bomba en un baño de hielo y se aplica un potencial de corriente en los electrodos que provoca la ignición del hilo de níquel, que provocará el inicio de la combustión del carbón. Tras 15 minutos en el baño de hielo se realiza una pequeña agitación de la bomba para facilitar la acción del absorbente y se empieza a liberar la presión de  $O_2$  de manera muy suave, durante al menos 3 minutos. El absorbente se recoge en un matraz, al que se le añaden 3 mL de  $HNO_3$  concentrado para reducir el pH de la disolución y se enrasa a 50 mL.

En el caso del flúor el proceso es similar, salvo que el absorbente en esta ocasión es una disolución de hidróxido sódico 1N y al recuperar el absorbente en el matraz se añaden 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5N.

Para controlar las posibles pérdidas comentadas en la bibliografía, se realizaron ensayos en los que se someten las cenizas inquemadas a un proceso de lavado y los gases de purga de la bomba se hacen pasar por una disolución absorbente como la utilizada en el interior. Tras medir ambos residuos, tanto en el caso del cloro como con el flúor, no se encontraron muestras que superasen los límites de detección, por lo que se puede suponer que las pérdidas, de haberlas, no serían significativas. Además, todas las muestras analizadas, presentaron concentraciones notablemente inferiores a aquellas en las que se comentó que ambos métodos no resultaban convenientes.

Para la determinación de cloro y flúor en las cenizas, escorias y filtros de partículas recogidos en el muestreo de chimenea, se procedió, basándose en la Orden Ministerial sobre métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos [BOE, 1989], a un simple método de lavado de las muestras, para recoger por disolución, los aniones presentes. Para ello se introduce aproximadamente 1 g de muestra o el filtro finamente troceado en un frasco con 20 mL de agua Milli-Q. Posteriormente se someten a agitación en un agitador rotativo durante 24 horas, se filtran y se enrasan a 50 mL.

Con este proceso tan sólo se recogen los aniones solubles condensados sobre la superficie de las partículas, pero se considera suficiente por varias razones:

- En el caso de los filtros para partículas recogidos en el muestreo de chimenea, tanto el cloro como el flúor que pueden estar presentes, aparecen en su mayoría por condensación superficial de cloruro de hidrógeno o fluoruro de hidrógeno presentes en los gases de emisión. Así con un simple lavado, en este caso la recuperación sería total.

- La ceniza y la escoria es posible que tengan en sus constituyentes una mínima parte de sales de cloro y flúor insolubles, que por este método no serían recuperadas, pero la mayor parte de ambos elementos teniendo en cuenta su gran volatilidad, aparecerá por condensación superficial, previa vaporización en la combustión, tal y como se explicó en el apartado 4.2 de la introducción. Nuevamente, con un lavado podríamos recuperar todo este condensado.
- Otro motivo por el que se considera adecuado este método, se basa en la influencia medioambiental que pueden tener estos residuos. Ya que permite evaluar la posible movilización posterior del cloro y flúor en cenizas, escorias o partículas emitidas por chimenea, bien por disolución en gotas de lluvia en el caso de las partículas de chimenea, bien por lavado de la lluvia o corrientes acuosas en las escombreras de las centrales térmicas. En todos los casos, serán corrientes acuosas las que pueden movilizar estos aniones.

#### **4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- AKERS, D.; STREIB, D.L. y HUDYNIA (1990). "Laboratory guidelines and procedures: Trace elements in coal. Volume 5: Analytic procedures for trace elements". Ed. EPRI.
- ALVARADO, J.; LEÓN, L.E.; LÓPEZ, F. y LIMA, C. (1988). "Comparison of conventional and microwave wet acid digestion procedures for the determination of iron, nickel and vanadium in coal by electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 3, 135-138.
- ASTM, D-3683 (1989). "Trace elements in coal and coke ash by atomic absorption". Ed. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, USA.
- ASTM, D-2361 (1991). "Standard test method for chlorine in coal". Ed. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, USA.

- ASTM, D-3761 (1991). "Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method". Ed. *American Society for Testing and Materials*. Philadelphia, USA.
- ATKIN, B.P.; SOMERFIELD, C. y LABAN, K.L. (1995). "A method for the assesment of the mineral / organic matter association of trace elements in coal" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. (1995) "Coal Science. Proceedings of the eighth International conference on coal science". Ed. *Elsevier*. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 187-190.
- BETTINELLI, M. (1983). "Determination of fluorine in environmental standard reference materials with a fluoride ion selective electrode" *Analyst*, 108, 404-407.
- BETTINELLI, M.; BARONI, U. y PASTORELLI, N. (1987). "Analysis of coal fly ash and environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: comparison of different decomposition procedures". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2, 485-489.
- BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; QUATTRONI, G. y GIOVE, A. (1998a). "Analysis of trace elements in coal fly ash and their leachates: results of the ENEL-EDF round Robin test". *Annali di Chimica*. 88, 269-280.
- BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U. y BIZZARRI, G. (1998b). "Microwave oven digestion of power plant emissions and ICP-MS determination of trace elements". *Atomic Spectroscopy*. 19 (3), 73-79.
- BOE (1989). "Métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos". Orden de 13 de octubre de 1989. BOE núm. 270, de 10 de noviembre de 1989.



- BORMAN, S.A. (1988). "Microwave dissolution". *Analytical Chemistry*. 60 (11), 715A-716A.
- BUGGEY, L.; ATKIN, B.P.; CLOKE, M. y MILES, N.J. (1995). "The analysis of trace elements in coal" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. (1995) "Coal Science. Proceedings of the eighth International conference on coal science". Ed. Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 151-153.
- CONRAD, V.B. y BROWNLEE, W.D. (1988). "Hydropyrolytic-ion chromatographic determination of fluoride in coal and geological materials". *Analytical Chemistry*, 60, 365-369.
- COX, J.A. y SAARI, R. (1987). "Extraction method for the determination of total chlorine in coal". *Analyst*, 112 (3), 321-323.
- DALE, L.S. y RILEY, K.W. (1996). "New analytical methods for determining trace elements in coal". Proc. 212 National meeting of the American Chemical Society (ACS). 41 (3), 156-160.
- DAVISON, R.L., NATUSCH, D.F.S. y WALLACE, J.R. (1974). "Trace elements in fly ash, dependence of concentration on particle size". *Environmental Science & Technology*. 8 (13), 1107-1113.
- DAVIDSON, R.M. (1996). "Perspectives: Chlorine and other halogens in coal". Ed. IEA Coal Research, London, UK. 1-46.
- DOOLAN, K.J. (1987). "A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals". *Analytica Chimica Acta*, 202, 61-73.
- DOUGHTEN, M.W. y GILLISON, J.R. (1990). "Determination of selected elements in whole coal and in coal ash from the eight Argonne Premium

coal samples by atomic absorption spectrometry, atomic emission spectrometry, and ion selective electrode". *Energy & Fuels*. 4, 426-430.

EPA (Environmental Protection Agency) (1995). CFR (Code of Federal Regulations). Protection of Environment. Ed. US Government Printing Office. 40, Part. 60.

"Método 26A: Determination of Hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources - Isokinetic method".

EPA (Environmental Protection Agency) (1995). CFR (Code of Federal Regulations). Protection of Environment. Ed. US Government Printing Office. 40, Part. 60.

"Método 29: Methodology for the determination of metals emissions in exhaust gases from stationary sources".

FADDA, S.; RIVOLDINI, A. y CAU, J. (1995). "ICP-MS determination of 45 trace elements in whole coal using microwave oven acid digestion for sample preparation". *Geostandards Newsletter*. 19 (1), 41-54.

FINKELMAN, R.B.; PALMER, C.A.; KRASNOW, M.R.; ARUSCAVAGE, P.J.; SELLERS, G.A. y DULONG, F.T. (1990). "Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Premium coal samples". *Energy & Fuels*. 4, 755-756.

FURUYA, K.; MIYAJIMA, Y.; CHIBA, T. y KIKUCHI, T. (1987). "Elemental characterization of particle size density separated coal fly ash by spectrophotometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, and scanning electron microscopy energy dispersive X-ray analysis". *Environmental Science & Technology*. 21, 898-903.

GOODBEER, W.C. y SWAINE, D.J. (1987). "Fluorine in Australian coals". *Fuel*, 66, 794-798.

- GRILLO, A. y MOSES, M. (1992). "Microwave digestion: a cost effective accessory for AA, ICP, and ICP-MS". *American Laboratory*. 24, 58-61.
- GUSTIN, M.S.; TAYLOR, G.E. y LEONARD, T.L. (1996). "Atmospheric mercury concentrations associated with geologically and anthropogenically enriched sites in central western Nevada". *Environmental Science and Technology*, 30, 2572-2579.
- HATANPÄÄ, E.; KAJANDER, K.; LAITINEN, T.; PIEPPONEN, S. y REVITZER, H. (1997). "A study of trace element behavior in two modern coal-fired power plants: I. Development and optimization of trace element analysis using reference materials". *Fuel Processing Technology*. 51, 205-217.
- HOLCOMBE, L.J.; EYNON, B.P. y SWITZER, P. (1985). "Variability of elemental concentrations in power plant ash". *Environmental Science & Technology*. 19, 615-620.
- HUERTA HUERTA, A. (1998). "Petrografía, mineralogía y geoquímica de los lignitos de la cuenca oligo - miocena de As Pontes (A Coruña): Control Geológico sobre la calidad del carbón". Tesis Doctoral. Department d'Estratigrafia i Paleontologia. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.
- IKÄVALKO, E.; LAITINEN, T. y REVITZER, H. (1999). "Optimised method of coal digestion for trace metal determination by atomic absorption spectroscopy" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 363, 314-316.
- JAKOB, A.; STUCK, S y STRUIS, R.P.W.J. (1996). "Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: influence of chlorides on evaporation rates". *Environmental Science & Technology*. 30, 3275-3283.

- JASSIE, L.B. y KINGSTON, H.M. (1988). "Introduction to microwave acid decomposition" en KINGSTON, H.M. y JASSIE, L.B. "Introduction to microwave sample preparation. Theory and practice". Ed. ACS Professional Reference Book, Washington, USA. 1-6.
- JIMÉNEZ, A.; MARTÍNEZ TARAZONA, M.R. y SUÁREZ RUIZ, I. (1999). "The mode of occurrence and origin of chlorine in Puertollano coals (Spain)". *Fuel*, 78, 1559-1565.
- KINGSTON, H.M. y JASSIE, L.B. (1988). "Monitoring and predicting parameters in microwave dissolution" en KINGSTON, H.M. y JASSIE, L.B. "Introduction to microwave sample preparation. Theory and practice". Ed. ACS Professional Reference Book, Washington, USA, 93-154.
- KINGSTON, H.M. (1998). "Standardization of sample preparation for trace element determination through microwave enhanced chemistry". *Atomic Spectroscopy*, 19 (2), 27-30.
- LACHAS, H.; RICHAUD, R.; JARVIS, K.E.; HEROD, A.A.; DUGWELL, D.R. y KANDIYOTI, R. (1999). "Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes". *Analyst*, 124, 177-184.
- LAITINEN, T.; REVITZKE, H. y TOLVANEN, M. (1996). "Trace metal analysis of coal fly ash collected plain and on a quartz fibre filter". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354, 436-441.
- Van LOON, J.C. (1985). "Selected methods of trace metal analysis biological and environmental samples" en ELVING, P.J.; WINEFORDNER, J.D. y KOLTHOFF, I.M. (1985) "Chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications". Ed. John Wiley & Sons. New York, USA. 80.

- MARTEL, C. y RENTZ, O. (1998). "Analysis of heavy metal streams in pulverized coal fired boilers. Part 2: influence of coal type and load characteristics. Results of VGB research project 162". *VGB Power Technology*, 10, 77-82.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R.; PALACIOS, J.M. y CARDÍN, J.M. (1988). "The mode of occurrence of chlorine in high volatile bituminous coals from the asturian central coalfield". *Fuel*, 67, 1624-1628.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R. y CARDÍN, J.M. (1990). "Chlorine in asturian coals". *Journal of Coal Quality*. 9 (2), 66-70.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R.; SUÁREZ FERNÁNDEZ, G.P. y CARDÍN, J.M. (1994). "Fluorine in asturian coals". *Fuel* 73, 1209-1213.
- NADKARNI, R.A. y POND, D.M. (1983). "Applications of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale". *Analytica Chimica Acta*. 146, 261-266.
- NADKARNI, R.A. (1984). "Applications of microwave oven sample dissolution in analysis". *Analytical Chemistry*. 56, 2233-2237.
- PAUDYN, A.M. y SMITH, R.G. (1992). "Microwave decomposition of dusts, ashes, and sediments for the determination of elements by ICP-AES". *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*. 37 (4), 94-99.
- QUEROL, X.; FERNÁNDEZ TURIEL, J.L. y LÓPEZ SOLER, A. (1993). "Ocurrence and distribution of trace elements in Teruel mining district coals and their bearing during coal combustion". 2nd Report, European Coal and Steel Community Proj. 7220/ED/014.
- QUEVAUVILLER, P.; van der STAAK, H.; van LOENEN, D.; LINGERAK, W. y GRIEPINK, B. (1994). "Certified reference materials for the quality control

- of fluorine in coal, fly ash and clay". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 350, 101-108.
- RICE, T.D. (1988). "Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard - addition ion - selective electrode measurement". *Talanta*, 35 (3), 173-178.
- RICHAUD, R.; LACHAS, H.; HEALEY, A.E.; REED, G.P.; HAINES, J.; JARVIS, K.E.; HEROD, A.A.; DUGWELL, D.R. y KANDIYOTI, R. (2000). "Trace element analysis of gasification plant samples by ICP-MS validation by comparison of results from two laboratories". *Fuel*, 79, 1077-1087.
- SAGER, M. (1993). "Determination of arsenic, cadmium, mercury, stibium, thallium and zinc in coal and coal fly ash". *Fuel*. 72 (9), 1327-1330.
- SCHRAMMEL, P.; WENDLER, I. y KNAPP, G. (1996). "Total digestion of silicate containing matrices (plants, soil, sludges) using a pressure ashing device with PFA vessels". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 356, 512-514.
- THOMAS, J. y GLUSKOTER, H.J. (1974). "Determination of fluoride in coal with the fluoride selective electrode". *Analytical Chemistry*, 46 (9), 1321-1323.
- WALTHALL, F.G. y FLEMING, S.L. (1989). "Cap. II" en GOLIGHTLY, D.W. y SIMON, F.O. (1989). "Methods for sampling and inorganic analysis of coal". Ed. USGS Bull. 1823, 15-19.



# **Capítulo V**

## **Métodos de análisis**

---

<b>1.- DETERMINACIÓN DE LOS ANALITOS DE INTERÉS .....</b>	<b>127</b>
<b>2.- DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA .....</b>	<b>128</b>
2.1.- Técnicas que no precisan una digestión previa .....	128
2.2.- Técnicas que precisan una digestión previa .....	132
<b>3.- MÉTODOS EMPLEADOS EN EL ANÁLISIS DE METALES TRAZA .....</b>	<b>134</b>
3.1.- Espectroscopía de absorción atómica con atomización de llama .....	134
3.2.- Espectroscopía de absorción atómica acoplada con generación de hidruros .....	136
3.3.- Espectroscopía de absorción atómica acoplada con generación de vapor frío .....	136
3.4.- Espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica .....	137
3.5.- Espectrometría de masas con atomización por plasma acoplado por inducción .....	138
3.6.- Fluorescencia de rayos X .....	141
<b>4.- DETERMINACIÓN DE CLORO Y FLÚOR .....</b>	<b>142</b>
4.1.- Técnicas que no precisan un tratamiento previo .....	142
4.2.- Técnicas que precisan un tratamiento previo .....	144



## **Capítulo V**

### **Métodos de análisis**

---

<b>5.- MÉTODOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACIÓN DE CLORO Y FLÚOR .....</b>	<b>146</b>
5.1.- Electrodos selectivos .....	146
5.2.- Cromatografía iónica .....	147
5.3.- Electroforesis capilar .....	148
 <b>6.- DETERMINACIÓN DE CIANURO. MÉTODO EMPLEADO .....</b>	<b>148</b>
 <b>7.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>153</b>

## 1.- DETERMINACIÓN DE LOS ANALITOS DE INTERÉS

Para la realización de la presente memoria, se recogen una serie de muestras en las distintas centrales objeto de estudio y con el fin de extraer las conclusiones oportunas, es necesario determinar la concentración de los diferentes analitos presentes en ellas.

Se pueden formar tres grupos donde se engloban todos los compuestos de interés, en función del tratamiento para determinarlos:

- Metales traza: arsénico, berilio, cadmio, cobalto, cromo, mercurio, manganeso, níquel, plomo, antimonio, selenio y zinc.
- Compuestos halogenados: cloruro y fluoruro.
- Compuestos con cianuro.

En la tabla I se puede observar los compuestos que se analizan en cada una de las matrices recogidas.

**Tabla I.- Matrices recogidas en los muestreos y analitos medidos en cada una de ellas.**

	Matriz						
	Carbón	Ceniza	Escoria	Borboteadores de chimenea con agua	Borboteadores de chimenea con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Filtro de sonda	Lana de oro
<b>Metales traza</b>	X	X	X	X	X	X	Sólo Hg <sup>0</sup>
<b>Compuestos halogenados</b>	X	X	X	X		X	
<b>Cianuro</b>				X			

## **2.- DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA**

Para la determinación de los metales traza objeto de estudio, hay técnicas de análisis que son capaces de trabajar con matrices sólidas. Otras, por el contrario, precisan de una etapa previa de digestión de la muestra, en la que se disuelve la matriz problema. Posteriormente, con los metales en disolución, ya se puede proceder a su análisis. En el caso de las disoluciones recogidas de los borboteadores se pueden medir directamente.

Dentro de las técnicas que no necesitan una digestión previa, destacan la activación por neutrones (INAA), la fluorescencia de rayos X (XRF), la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica con inyección en suspensión (SS-ETAAS) y últimamente la ablación por láser con plasma acoplado de inducción y detector de masas (ICP-LA-MS).

Entre las técnicas que precisan la muestra disuelta destacan la espectroscopía de absorción atómica con llama (FAAS), la espectroscopía de absorción atómica acoplada con generación de hidruros (HGAAS) y con generación de vapor frío (CVAAS), la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) y atomización por plasma acoplado de inducción bien con detector de emisión (ICP-AES) o de espectrometría de masas (ICP-MS).

### **2.1.- TÉCNICAS QUE NO PRECISAN UNA DIGESTIÓN PREVIA**

Dentro de las técnicas empleadas para la determinación de elementos traza en el carbón, la ceniza y la escoria, aquellas que no precisan una digestión previa de la muestra, presentan una gran aplicación.

El obviar este primer paso implica el poder eliminar muchos de los problemas del análisis de trazas, como son la contaminación de la muestra y la reproducibilidad de los resultados.

Al mismo tiempo se ahorra una gran cantidad de tiempo, ya que en la mayoría de los casos es el proceso más lento de una determinación analítica.

Una ventaja adicional de estas técnicas, salvo en el caso de la SS-ETAAS, es que son multielementales. Un inconveniente, sin embargo, es que para realizar un buen ajuste del equipo hacen falta materiales de referencia, que en el caso del carbón y la ceniza no tienen por que presentar un comportamiento similar a la muestra real.

### **Análisis de activación por neutrones (INAA)**

La ventaja más importante de los métodos de activación es la alta sensibilidad que presentan, aunque lento, es un método multielemental y precisa de muy poca muestra para su análisis. Entre los inconvenientes, se encuentran los residuos nucleares que genera y el elevado coste de la instrumentación y mantenimiento, además la precisión no es muy buena, aún con muestras bien homogéneas y no es una técnica adecuada para la determinación del berilio, que es uno de los elementos objeto de estudio.

Como el carbón es un buen moderador neutrónico, en un principio se pensó que podía introducir errores sistemáticos en los metales ligados a la fracción orgánica, pero se demostró que con muestras homogéneas tales efectos son despreciables (Weaver, 1978).

Coles y col. (1979) determina la concentración de 36 elementos por INAA, aunque no emplea este método para la determinación de elementos como el berilio, cadmio y plomo, tampoco presenta valores de mercurio. Steinnes, (1979) presenta el análisis de activación por neutrones como una buena herramienta para la determinación de elementos traza en carbón y cenizas.

Ésta, ha sido una técnica ampliamente utilizada, sobre todo en laboratorios en los que se realizaba el análisis de un gran número de muestras

[Ondov y col., 1975; Germani y col., 1980; Obrušnik y Posta, 1983; Gladney, 1986; Kendrik y col., 1988; Hall y col., 1990 y Van Duong y col., 1995 ].

### **Fluorescencia de rayos X (XRF)**

La mayor ventaja que presenta la fluorescencia de rayos X es su rapidez, ya que en pocos minutos se prepara la muestra y se obtienen los resultados de un análisis multielemental. Al mismo tiempo presenta una gran precisión y exactitud. Entre los inconvenientes de la técnica figura su elevado coste y que no presenta una gran sensibilidad, además es poco útil para los elementos de número atómico inferior a 23. Otro inconveniente es la gran cantidad de muestra necesaria, que aunque en el caso de las muestras tomadas no sería importante, ya que se puede disponer de grandes cantidades, sí que influye a la hora de trabajar con materiales de referencia certificados. Éstos resultan imprescindibles para realizar una cuantificación y el necesitar grandes cantidades incrementa en gran medida el coste del análisis.

Pese a éstos inconvenientes, es una técnica que ha sido empleada y referenciada en ciertos artículos, aunque en éstos se suelen centrar en elementos que presentan concentraciones superiores a los 10-20 ppm [Bettinelli y Taina, 1990 y Pearce y col., 1990].

### **Técnicas de atomización con inyección en suspensión**

Durante la década de los 90, el uso de la inyección de suspensiones, ha ido ganando partidarios que la han acoplado a diferentes técnicas de atomización, para el análisis de distintas matrices, entre ellas el carbón y sus cenizas. O'Reilly y Hicks (1979) emplean la inyección de suspensiones de carbón, López García y col. (1993) con generación de hidruros y vapor frío para determinar respectivamente arsénico y mercurio en cenizas de carbón, Rucandio y Petit (1999) con atomización electrotérmica para el análisis de cenizas, Ebdon y Wilkinson (1987) y Brenner y Zander (1998) acoplan la suspensión con la atomización por plasma

acoplado por inducción con detector de emisión atómica, ambos para analizar carbones, al igual que Ebdon y col. (1988) que atomizan con plasma acoplado por inducción, pero con detector de masas y Ebdon y Parry. (1990) que atomizan con plasma de corriente directa.

En el departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña se viene ensayando con éxito en los últimos años, la determinación de antimonio y cobalto, en carbones y cenizas volantes, mediante la inyección de suspensiones acoplada a la espectroscopía con atomización electrotérmica [Cal Prieto y col., 2000 y Felipe Sotelo y col., 2000].

La principal ventaja de la inyección de suspensiones acoplada a todas las técnicas anteriormente citadas, es que apenas necesita instrumental a mayores por lo que es una técnica de inyección sólida, económica, además con muy poca muestra se pueden hacer diversos ensayos. Su mayor inconveniente es la dificultad de optimizar las distintas etapas del proceso analítico debido al gran número de variables que influyen [Cal Prieto y col., 1999].

### **Ablación láser acoplada con plasma acoplado por inducción y detector de espectrometría de masas**

Es ésta, una técnica muy rápida y con bajos límites de detección, pero con el inconveniente de que requiere un instrumental muy costoso y un trabajo preciso para evitar las posibles desviaciones debido a la variabilidad de la matriz [Sturgeon, 1998]. Chenery y col. (1995) emplean esta técnica para el análisis de carbones y cenizas de referencia y Rodushkin y col. (2000) ensayan el proceso para mejorar la resolución en el análisis de carbones.

## **2.2.- TÉCNICAS QUE PRECISAN UNA DIGESTIÓN PREVIA**

La principal ventaja que presentan las técnicas que precisan una digestión previa es el inferior coste de los equipos necesarios. Al mismo tiempo, es posible alcanzar muy bajos límites de detección en algunos casos y aunque el proceso de digestión es lento, una vez que se tiene la muestra digerida la medida analítica es rápida. Dentro de estas técnicas en la bibliografía se destacan:

### **Espectroscopía de absorción atómica con atomización de llama**

Pese a ser una técnica superada en sensibilidad por muchas surgidas en las últimas décadas, el bajo coste de la instrumentación, su sencillez y la gran rapidez de análisis que presenta, hacen que ésta sea, posiblemente, la más usada de todas las técnicas citadas. Hasta hace un par de décadas su presencia era casi absoluta y aún ahora mantiene su vigencia cuando la concentración de las muestras hace que no sean necesarios límites de sensibilidad muy bajos [Doughten y Gillison, 1990; Ikavalko y col., 1999 y Mester y col., 1999] .

### **Espectroscopía de absorción atómica acoplada con generación de hidruros**

Es esta una técnica muy selectiva, que presenta una gran sensibilidad con aquellos elementos que forman su hidruro con relativa facilidad (arsénico, selenio, antimonio). Al igual que la anterior presenta la gran ventaja del bajo coste de la instrumentación, aunque en esta ocasión ya es necesario tener en cuenta un mayor número de parámetros, lo que dificulta más el análisis. Dale y Riley (1996) presentan esta técnica, como la idónea para arsénico, selenio y antimonio en la redacción de las nuevas normas de análisis de carbón en Australia.

### **Espectroscopía de absorción atómica acoplada con generación de vapor frío**

Es la técnica más empleada con diferencia para la determinación de mercurio, ya que es muy selectiva y consigue un bajo límite de detección para este elemento, que presenta grandes dificultades con otras técnicas de análisis. El instrumental y la forma de operación son similares a la generación de hidruros, por lo que sus ventajas e inconvenientes son los mismos. En los últimos años se ha empezado a acoplar la técnica de atomización por vapor frío en continuo con la ionización con plasma acoplado y detector de espectrometría de masas con muy buenos resultados [Bettinelli y col., 1999].

### **Espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica**

La atomización electrotérmica consigue muy bajos límites de detección con un coste moderado y presenta una gran fiabilidad [Bettinelli y col., 1986]. Ikavalko y col. (1995) en una comparación entre diferentes métodos de determinación de elementos traza en muestras de centrales térmicas, recomienda el empleo de la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica, junto con la espectrometría de masas con atomización por plasma acoplado por inducción, como las dos técnicas más adecuadas.

### **Espectroscopía de emisión atómica con atomización por plasma acoplado por inducción**

Esta técnica tiene como mayor ventaja sus pocos problemas de interferencias, pero presenta unos límites de detección demasiado altos para lo complicado del sistema y el coste del equipo. Se le ha dado utilización [Bettinelli y col., 1987 y Furuya y col., 1987] aunque, su uso en los últimos años ha quedado totalmente desbancado, por los equipos de plasma con detectores de espectrometría de masas.



## **Espectrometría de masas con atomización por plasma acoplado por inducción**

Esta técnica presenta unos límites de detección muy bajos y es muy rápida debido a su carácter multielemental. El que no sea una técnica sencilla ni económica, no ha impedido que en los últimos años se haya convertido en la técnica preferida por la práctica totalidad de los autores [Ebdon y col., 1988; Bettinelli y Baroni, 1995; Fadda y col., 1995; Richaud y col., 2000]. Ikavalko y col. (1995) la presentan como la mejor técnica para la determinación de metales en muestras procedentes de centrales térmicas junto con la atomización electrotérmica.

## **3.- MÉTODOS EMPLEADOS EN EL ANÁLISIS DE METALES TRAZA**

Como se ha podido comprobar, en la breve introducción sobre las distintas técnicas para la determinación de metales a nivel de trazas, no existe una instrumentación que se pueda considerar de carácter universal y que sea ventajosa en cualquier situación. Por ello en esta memoria se han empleado distintos equipos en función del elemento a analizar, de la concentración que presentan los distintos metales en la matriz, de la cantidad de muestras a medir y por supuesto, de las disponibilidades en cada momento de cada uno de ellos.

A continuación, se presentan las condiciones de operación para cada una de las técnicas analíticas empleadas, con los elementos analizados, así como sus límites de detección.

### **3.1.- ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN DE LLAMA**

Esta técnica se usa para la determinación de manganeso y zinc en los ensayos realizados para calcular la recuperación obtenida en las digestiones en microondas, también se emplea para medir un cierto número de borboteadores y

muestras digeridas, para comprobar que se obtienen resultados similares a los obtenidos por ICPMS.

El uso de la atomización por llama es posible para manganeso y zinc, ya que estos dos elementos, presentan una concentración suficientemente elevada en las matrices estudiadas, como para que puedan ser determinados en todas ellas por esta técnica.

El equipo empleado es un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 2380. Las condiciones de análisis son las indicadas en la tabla II:

**Tabla II.- Condiciones de trabajo en la espectroscopía de absorción atómica de llama.**

	Condiciones de trabajo			
	$\lambda$ (nm)	Rendija (nm)	Intensidad (mA)	Relación aire-acetileno
<b>Mn</b>	279.5	0.2	20	3-1
<b>Zn</b>	213.9	0.7	15	4-1

En la tabla III se presentan los límites de detección obtenidos para las distintas matrices:

**Tabla III.- Límites de detección en la espectroscopía de absorción atómica de llama.**

	Límites de detección				
	Fase gas ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Filtro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Carbón ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Ceniza ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Escoria ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
<b>Mn</b>	18.6	3.90	8.14	12.5	6.25
<b>Zn</b>	4.67	7.12	1.12	2.34	1.17

### 3.2.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ACOPLADA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS

Esta técnica se usa para la determinación de arsénico en todas las matrices estudiadas. El equipo empleado es un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 2380 acoplado con un sistema para la generación de hidruros en discontinuo Perkin Elmer MSH-10. Las condiciones de trabajo son las presentadas en la tabla IV.

**Tabla IV.- Condiciones de trabajo y límites de detección en la espectroscopía de absorción atómica acoplada con generación de hidruros.**

Condiciones de trabajo	Límites de detección	
Volumen de muestra = 5 mL	Carbón	0.08 µg/g
Volumen de agua = 5 mL	Ceniza	0.16 µg/g
Volumen de ácido HCl = 3 mL	Escoria	0.19 µg/g
[NaBH <sub>4</sub> ] = 3%	Filtros	0.03 µgm <sup>3</sup>
λ = 193.7 nm	Borboteadores	0.38 µg/m <sup>3</sup>

### 3.3.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ACOPLADA CON GENERACIÓN DE VAPOR FRÍO

Esta técnica se emplea en esta memoria para la determinación del mercurio en todas las muestras recogidas, líquidas y sólidas. El equipo empleado es un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo AAnalyst 800, equipado con un sistema de inyección en flujo FIAS 400. Las condiciones de trabajo son las presentadas en la tabla V.

**Tabla V.- Condiciones de trabajo y límites de detección en la espectroscopía de absorción atómica acoplada con generación de vapor frío.**

Condiciones de trabajo	Límites de detección	
Volumen inyectado = 500 µL Caudales y concentración de reactivos HCl 3% - 9mL/min NaBH <sub>4</sub> 0.2% - 5 mL/min $\lambda = 253.7$ nm	Carbón	0.011 µg/g
	Ceniza	0.021 µg/g
	Escoria	0.021 µg/g
	Filtros	0.016 µgm <sup>3</sup>
	Borboteadores	0.280 µg/m <sup>3</sup>
	Lana de oro	0.041 µg/m <sup>3</sup>

### 3.4.- ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN

#### ELECTROTÉRMICA

Esta técnica se emplea para medir berilio, cadmio, cobalto, cromo, níquel, plomo y antimonio. Pese a los buenos límites de detección y que no presenta interferencias de matriz graves, al no ser una técnica multielemental, y teniendo en cuenta que el número de muestras a analizar era muy elevado, tan sólo se empleó para realizar los ensayos de recuperación del método analítico de digestión en horno microondas y ensayos de repetitividad con las otras técnicas empleadas.

Las condiciones de análisis para cada elemento y matriz son las presentadas en la tabla VI, que figura a continuación.

**Tabla VI.- Condiciones de análisis con espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica.**

	$\lambda$ (nm)	Rendija (nm)	Intensidad (mA)	Temperatura de calcinación (°C)	Temperatura de atomización (°C)	Tiempo de integración (s)	Corrector de deuterio
<b>Be</b>	234.9	0.7	2	1000	2500	2	Si
<b>Cd</b>	228.8	0.7	4	400	1700	2	Si
<b>Co</b>	240.7	0.7	30	1400	2500	3	Si
<b>Cr</b>	357.9	0.7	25	1200	2400	3	No
<b>Ni</b>	232.0	0.7	15	1300	2500	5	Si
<b>Pb</b>	217.0	0.7	10	1000	1600	5	Si
<b>Sb</b>	217.6	0.7	10	700	1650	3	Si

En la tabla VII se presentan los límites de detección obtenidos para cada elemento en cada una de las matrices estudiadas con las condiciones de análisis anteriormente citadas.

**Tabla VII.- Límites de detección obtenidos con la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica, para cada elemento en cada una de las matrices estudiadas.**

	Límite de detección				
	Fase gas ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Filtro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Carbón ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Ceniza ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Escoria ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
<b>Be</b>	0.035	0.010	0.014	0.013	0.009
<b>Cd</b>	0.025	0.028	0.0063	0.029	0.020
<b>Co</b>	0.66	1.74	0.17	0.33	0.28
<b>Cr</b>	0.8	0.41	0.20	0.25	0.090
<b>Ni</b>	0.24	0.60	0.060	0.098	0.11
<b>Pb</b>	0.45	0.91	0.080	0.22	0.070
<b>Sb</b>	0.50	1.33	0.12	0.11	0.11

### 3.5.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON ATOMIZACIÓN POR PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN

La espectrometría de masas con atomización por plasma acoplado por inducción se ha empleado para la medida de berilio, cadmio, cobalto, cromo, manganeso, níquel, plomo, selenio, antimonio y zinc en las muestras líquidas y en las muestras digeridas de carbón, ceniza, escoria y filtros de chimenea. Se ha empleado esta técnica debido al buen límite de detección que presenta y a que el gran número de muestras para analizar, recomendaba el empleo de una técnica multielemental.

En un principio, las muestras ya digeridas, se enviaron al Laboratori de ICP-MS de los Serveis Científic - Tècnics de la Universitat de Barcelona para su análisis. Posteriormente, al disponer en los Serveis Xerats de Apoi a

Investigación de la Universidade da Coruña de un laboratorio de ICP-MS, se terminaron de realizar los análisis en éste. Siempre en todo caso, se fueron realizando análisis de comprobación de los resultados recibidos, comparándolos con medidas realizadas en el propio laboratorio del Departamento de Química Analítica de muestras escogidas aleatoriamente mediante técnicas de espectroscopía de absorción.

Las condiciones instrumentales en el laboratorio de ICP-MS perteneciente a la Universitat de Barcelona son las presentadas en la tabla VIII.

**Tabla VIII.- Condiciones instrumentales del ICP-MS de los Serveis Científic Tecnic de la Universitat de Barcelona.**

<b>Instrumento</b>	<b>Interfase</b>		
Marca: Perkin Elmer	Conos: níquel		
Modelo: Elan 6000	Lente de entrada: modo "autolens"		
<b>Introducción de muestra</b>	<b>Quadrupolo</b>		
Nebulizador: tipo "cross-flow"	Resolución: 0.7 amu		
Flujo gas de nebulización: 0.72 L/min	Modo de trabajo: salto de pico		
Caudal de muestra: 1 L/min	<b>Programa de medida</b>		
<b>Plasma/antorcha</b>	Tiempo de medida: 50 ms		
Antorcha: tipo monobloc de cuarzo	Número de barridos: 20		
Inyector: de alúmina	Tiempo de integración: 1 s/isótopo		
Potencia RF: 1 kW	Número de replicas: 3		
<b>Isótopos seleccionados para la determinación de cada elemento</b>			
As	75	Mn	55
Be	9	Ni	60 y 61
Cd	111 y 114	Pb	208
Co	59	Sb	121
Cr	52 y 53	Zn	67 y 68
Patrón interno - Rodio			

Las condiciones instrumentales en los Servicios Xerais de Apoio a Investigación de la Universidade da Coruña son las presentadas en la tabla IX.

**Tabla IX.- Condiciones instrumentales del ICP-MS de los Servicios Xerais de Apoio a Investigación de la Universidade da Coruña.**

<b>Instrumento:</b> Marca: VGEelemental-Grupo THERMO Modelo: PlasmaQuad II-SOption			
<b>Condiciones instrumentales de medida</b>			
Potencia: 1.35 kW		Vacio cámara de expansión: 2.0 mbar	
Flujo gas Nebulización: 0.78 L/min		Vacio cámara intermedia: $0.0 \times 10^{-4}$ mbar	
Flujo gas Auxiliar: 1.00 L/min		Vacio analizador: $4.0 \times 10^{-7}$ mbar	
Flujo gas de Enfriamiento: 14.0 L/min		Modo de trabajo: Salto de Pico	
Caudal de nebulización: 1L/min		Tiempo de integración: 3s/isótopo	
Cámara de nebulización: Scott de doble paso, refrigerada a 4°C		Modo de detección: DUAL (Conteo de pulsos/Analógico)	
Conos: Niquel			
<b>Isótopos seleccionados para la determinación de cada elemento</b>			
As	75	Mn	55
Be	9	Ni	60 y 61
Cd	111 y 114	Pb	208
Co	59	Sb	121
Cr	52 y 53	Se	76,77,78 y 82
Zn	67 y 68	Patrón interno - Indio y Talio	

En la tabla X se presenta un único valor de límite de detección para ambos equipos, ya que la variación que presenta, depende más de la matriz analizada que del equipo, entendiéndose que el límite es siempre igual o mejor que el presentado.

**Tabla X.- Límites de detección obtenidos con la espectrometría de masas con atomización por plasma acoplado por inducción, para cada elemento en cada una de las matrices estudiadas.**

	Límite de detección				
	Fase gas ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Filtro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Carbón ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Ceniza ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Escoria ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
<b>Be</b>	0.05	0.25	0.31	0.63	0.35
<b>Cd</b>	0.05	0.13	0.07	0.14	0.12
<b>Co</b>	0.03	0.25	0.35	0.60	0.40
<b>Cr</b>	0.25	2.20	3.50	6.20	5.50
<b>Mn</b>	0.10	0.25	0.30	0.63	0.35
<b>Ni</b>	0.50	2.50	3.10	5.90	4.25
<b>Pb</b>	0.10	0.31	0.45	0.75	0.52
<b>Sb</b>	0.02	0.14	0.31	0.70	0.58
<b>Se</b>	0.50	0.02	0.06	0.15	0.18
<b>Zn</b>	0.65	2.30	5.50	7.65	7.25

### 3.6.- FLUORESCENCIA DE RAYOS X → YA HECHO

Se realizó un estudio sobre una serie de muestras provenientes de la central térmica de As Pontes de García Rodríguez para observar la posible aplicabilidad de esta técnica en el análisis de carbón, ceniza y escoria. Las ventajas que presenta esta técnica la hacen interesante, ya que con un sólo barrido se puede extraer información de la concentración de cloro y de los metales traza presentes y sin necesidad de una digestión previa. No obstante los elevados límites de detección que presenta la técnica para estas matrices hicieron desaconsejable su aplicación.

Los análisis se realizaron en los Servicios Xeráis de Apoio a Investigación de la Universidade da Coruña y las condiciones de trabajo así como los límites de detección obtenidos se muestran en la tabla XI. En estos análisis también se obtuvieron resultados acerca de la concentración de aluminio y fósforo. Datos que se emplearán para realizar cálculos del factor de enriquecimiento y comprobar la procedencia del flúor en el carbón.



**Tabla XI.- Condiciones de trabajo y límites de detección obtenidos con la fluorescencia de rayos X.**

Equipo Siemens SRS 3000 Espectrómetro secuencial con tubo de Rodio Programa semicuantitativo de 36 pasos		
Cristales empleados		Detectores empleados
LiF 220: Fluoruro de litio (espaciado 2d = 0.142 nm)		Centelleo
Li 200: Fluoruro de litio (espaciado 2d = 0.201 nm)		Flujo
PET: Pentaeritrato (espaciado 2d = 0.874 nm)		Filtros empleados
OVO 55: Cristal sintético multicapa (W/Si) (espaciado 2d = 5.5 nm)		Cu (200 $\mu$ )
OVO 160: Cristal sintético multicapa (W/C) (espaciado 2d = 16.0 nm)		Al (500 $\mu$ )
Condiciones de excitación del tubo		Al (200 $\mu$ )
60 - 30 kV		
50 - 100 mA		
LDD para carbón, ceniza y escoria ( $\mu$ g/g)		
As - 5	Cr - 4	Pb - 20
Cl - 50	Mn - 5	Zn - 25
Co - 2	Ni - 3	

#### 4.- DETERMINACIÓN DE CLORO Y FLÚOR

En la determinación de compuestos halogenados destacan especialmente tres técnicas: la cromatografía iónica, la electroforesis capilar y los electrodos selectivos. Aunque también se encuentran referencias empleando técnicas en las que no es precisa la disolución de la muestra, como puedan ser el análisis por activación neutrónica, la fluorescencia de rayos X o la técnica de medida de la emisión de rayos gamma ( $\gamma$ ) inducidos por protones.

##### 4.1.- TÉCNICAS QUE NO PRECISAN UN TRATAMIENTO PREVIO

Se emplean mucho menos que en el análisis de metales traza, posiblemente debido a que en el análisis de aniones hay soluciones mucho más económicas que, aún precisando la digestión, se suelen emplear. Normalmente,

debido a que son técnicas multielementales, el que se den resultados de aniones por estas técnicas, es producto de que también se han determinado metales traza y en el mismo barrido se ha aprovechado para obtener información de los halógenos u otros elementos existentes.

### **Fluorescencia de rayos X**

Es una técnica que no sirve para la determinación de flúor, aunque si que se ha usado para el cloro [Anderson y Olin, 1990 y Evans y col, 1990] . Presenta un elevado límite de detección, en torno a los 50 µg/g, suficiente para la mayoría de las muestras de carbón del mundo, que presentan una concentración media de 1000 µg/g [Davidson 1996], aunque en unos ensayos previos realizados se observó que la concentración de los carbones que se iban a analizar estaba muy cerca de ese límite de detección, por lo que se descartó su uso.

### **Análisis de activación por neutrones (INAA)**

Al igual que la fluorescencia de rayos X, esta técnica tampoco es adecuada para la determinación de flúor, y en el caso del cloro presenta un límite de detección relativamente alto ( $\approx 20$  µg/g). Dale y Riley (1995) señalan que la fiabilidad en el análisis de cloro con esta técnica es reducida. Pese a todo se ha usado incluso para certificar materiales [Palmer, 1990].

### **Espectroscopía de emisión de rayos $\gamma$ inducidos por protones**

Dale y Riley (1996) la presentan como la única técnica adecuada para la medida de flúor en carbón. Presenta una gran serie de ventajas, como son la rapidez de los análisis, los bajos límites de detección y la prácticamente nula interferencia de matriz, pero su elevado coste no la hace muy asequible. Aún así, se ha usado ampliamente para la determinación de cloro y flúor en carbones [Clayton y Dale, 1985; Wong y Robertson, 1993; Robertson y col., 1994 y Roelandts y col., 1996].

#### **4.2.- TÉCNICAS QUE PRECISAN UN TRATAMIENTO PREVIO**

Pese a que estas técnicas precisan una etapa de pretratamiento son las más empleadas en el análisis de cloro y flúor en carbón y sus residuos de combustión. El principal motivo es el económico, ya que hay una gran diferencia de coste entre las técnicas que no precisan digestión previa y las que sí lo necesitan. Entre éstas se pueden destacar las siguientes.

##### **Los electrodos selectivos**

Los electrodos selectivos tienen entre sus principales virtudes el bajo coste, su fácil manejo, su rapidez de medida, la alta selectividad que presentan con pocas interferencias y un amplio rango lineal. Entre todos los electrodos selectivos que existen, el de flúor está reconocido como el de mejores prestaciones [Skoog y Leary, 1994].

Por contra, su rapidez se pierde si hay que tratar muchas muestras ya que precisan trabajo manual, o determinar varios aniones, necesita gran volumen de muestra y sus límites de detección aún siendo buenos, no son muy bajos (aunque normalmente suficientes).

La mayoría de las publicaciones en las que se presentan valores de cloro y flúor en carbón, emplean los electrodos selectivos como método de análisis. Rice (1988) emplea los electrodos selectivos para la determinación de cloro y flúor en carbón, Martínez Tarazona y col. (1988) Martínez Tarazona y Cardín (1990) y Jiménez y col. (1999) emplean el electrodo selectivo de cloro para la determinación de este elemento en carbones y Thomas y Gluskoter (1974), Bettinelli (1983), Godbeer y Swaine (1987), Martínez Tarazona y col. (1994) y Quevauviller (1994) emplean el electrodo selectivo para la determinación de flúor. Existen dos métodos estandarizados de la ASTM para la determinación de cloro (ASTM D4208-88) y flúor (ASTM D 3761-91) en carbón, basados en la determinación con electrodo selectivo. También el método EPA nº 13B (1995)

para la determinación de emisiones de flúor en fuentes estacionarias emplea el electrodo selectivo como método de análisis.

### **Cromatografía iónica**

La cromatografía iónica con columna supresora y detector de conductividad es una herramienta muy eficaz para la determinación de aniones, entre ellos cloruro y fluoruro. Es una técnica rápida que permite determinar varios aniones al tiempo y con unos límites de detección muy bajos. Pese a ésto no es una técnica muy empleada en el análisis de aniones en centrales térmicas, ya que de los métodos que precisan inyección líquida es el más costoso. También tiene el problema de que pese a ser muy específica, presenta ciertos problemas de interferencias y la muestra debe presentar una conductividad moderada.

La cromatografía iónica es el método recomendado por la EPA en sus normas números 26 (1995) (determinación de emisiones de cloruro de hidrógeno desde fuentes estacionarias) y 26A (1995) (determinación de haluros de hidrógeno y emisiones de haluros en fuentes estacionarias) y aunque no se han encontrado referencias donde se mencione que se emplean estas técnicas para el análisis de los gases de emisión, se supone que gran parte de la bibliografía que no especifica el método empleado, se basará en estas normas. Nadkarni y Pond (1983) y Conrad y Brownlee (1988) emplean la cromatografía iónica para la determinación de halógenos en carbón y Doolan (1987) compara la cromatografía iónica con los electrodos selectivos para determinar flúor en el carbón.

### **Electroforesis capilar**

No se ha encontrado ninguna referencia donde se mencione que se usa esta técnica, ni para la determinación de aniones en emisión ni en carbón o sus subproductos. No obstante es una técnica que presenta muy bajos límites de detección y muy rápida permitiendo determinar varios aniones al tiempo, su coste es moderado y muy versátil.

## 5.- MÉTODOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACIÓN DE CLORO Y FLÚOR

No se puede hablar en el análisis de cloro y flúor de una técnica universal que sirva en todas las ocasiones, por ello se han usado distintas técnicas en función de las necesidades, características de la matriz y disponibilidad de equipación.

A continuación, se presentan las condiciones de operación para cada una de las técnicas analíticas empleadas, para cada matriz y sus límites de detección.

### 5.1.- ELECTRODOS SELECTIVOS

Siguiendo las normas ASTM D4208 (1988) y D3761 (1991), se han usado los electrodos selectivos para la determinación de cloro y flúor en las muestras de carbón. Se ha empleado esta técnica ya que el analito que se obtiene tras pasar las muestras de carbón por la bomba de combustión presenta una elevada concentración en otros aniones producto de los reactivos empleados,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  en la determinación de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en la determinación de  $\text{F}^-$ . Estos aniones presentaban cierta interferencia al emplear otras técnicas, mientras que no se han observado esos problemas en el uso de los electrodos selectivos.

En ambos casos se ha trabajado según las normas ASTM, realizando las medidas por la técnica de adición. Se toma la muestra proveniente de la bomba de combustión y se le añaden 5 mL de una disolución tampón de fuerza iónica, para el  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NO}_3\text{Na}$  5M) y TISAB (nombre registrado por ORION) para el  $\text{F}^-$ , quedando la muestra lista para la medida del potencial, siempre, en constante agitación. El equipo empleado es un Benchtop pH/ISE Meter 720A con electrodos de cloruro y fluoruro y sus correspondientes electrodos de referencia, todo ello de marca ORION. Los límites de detección obtenidos se muestran en la tabla XII.

**Tabla XII.- Límites de detección obtenidos en la medida de Cl<sup>-</sup> y F<sup>-</sup> en carbón con electrodos selectivos.**

	Límites de detección
Cloruro	23.5 µg/g
Fluoruro	2.68 µg/g

## 5.2.- CROMATOGRAFÍA IÓNICA

Siguiendo las normas EPA 26 y 26A (1995) se emplea la cromatografía iónica con detector de conductividad para la determinación de cloruro y fluoruro en los borboteadores recogidos en los muestreos de chimenea. El contenido de estos borboteadores, ya enrasados a 500 mL, se diluye para que la conductividad de la muestra no sea superior a 100 mS, ya que conductividades mayores podrían afectar a la medida cromatográfica y además se observa que los niveles de aniones en las muestras son suficientemente altos como para poder realizar esta dilución sin perder información.

El equipo empleado para el análisis, es un cromatógrafo de la casa Dionex modelo Series 4500i, equipado con una columna AG12A. Las condiciones de operación y los límites de detección obtenidos son los presentados en la tabla XIII.

**Tabla XIII.- Condiciones de operación y límites de detección para la determinación de Cl<sup>-</sup> y F<sup>-</sup> en emisiones mediante cromatografía iónica.**

	Condiciones de operación
Condiciones cromatográficas	Flujo de fase móvil: 1.2 mL/min Fase móvil: [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 3.5 mM, [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1.0 mM Fase regenerante: [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 25 mM
Límites de detección	Cl <sup>-</sup> = 1.10 mg/m <sup>3</sup> F <sup>-</sup> = 0.57 mg/m <sup>3</sup>

### 5.3.- ELECTROFORESIS CAPILAR

La electroforesis capilar se ha empleado en la determinación de cloruro y fluoruro en las muestras de cenizas y escorias de todas las centrales térmicas y en los filtros de chimenea de la central de As Pontes. Se ha empleado esta técnica por ser más rápida que las anteriores y precisar un menor volumen de muestra, además no había interferencias notables que perjudicasen la medida. Las condiciones de operación se muestran en la tabla XIV.

**Tabla XIV.- Condiciones de operación y límites de detección para la medida de  $Cl^-$  y  $F$  en cenizas y escorias mediante electroforesis capilar.**

Condiciones de trabajo	LDD	Composición del tampón
Inyección: 50 mbar x 10 s	<b>Cenizas y escorias</b>	Ácido Piromelítico 2.25 mM
Capilar: 40 cm x 50 $\mu$ m	$Cl^- = 6.0 \mu\text{g/g}$	Trietilamina 1.6 mM
Tª de análisis: 30 °C	$F = 4.3 \mu\text{g/g}$	Hidróxido sódico 6.5 mM
Voltaje: 20 kv	<b>Filtros</b>	Hidróxido de hexametonio 0.75 mM
Intensidad: -12 $\mu$ A	$Cl^- = 19.6 \mu\text{g/m}^3$	pH = 7.7
$\lambda$ de medida: 350.8 nm	$F = 14.0 \mu\text{g/m}^3$	
$\lambda$ de referencia: 245.1 nm		

### 6.- DETERMINACIÓN DE CIANURO. MÉTODO EMPLEADO

En la búsqueda bibliográfica, no se encontraron referencias en las que se realizasen medidas de cianuro en la emisión de centrales térmicas. Tan sólo se han podido recoger publicaciones en las que se mide este ión, en calderas a nivel de laboratorio. En estas calderas de laboratorio, el cianuro se mide de dos modos: acoplando al conducto de emisión de gases un espectrofotómetro de infrarrojo y midiendo in-situ la concentración de cianuro [Ledesma y col., 1998], o capturando parte del gas de emisión y midiendo por cromatografía de gases la concentración del compuesto de interés [Niksa y Cho, 1995].

Ninguna de las dos técnicas es adecuada para un muestreo en una central térmica, la primera por las imposibilidades técnicas que presenta y la segunda, porque en los muestreos realizados en las centrales más lejanas, tenían que pasar varios días antes de poder realizar el análisis, por lo que se desconfiaba de la integridad de la muestra.

Por ello se optó por medir el cianuro al igual que los otros aniones (cloruro y fluoruro), en los borboteadores de agua recogidos en el muestreo de chimenea. Se probó el método normalizado para el análisis de aguas potables y residuales de la APHA-AWWA-WPCF (American Public Health Association - American Water Works Association - Water Pollution Control Federation) (1992) basado en la formación de un complejo coloreado y medición de un máximo de absorbancia a 578 nm y se encontró que el método resultaba adecuado para el tipo de disolución que se recogía en el borboteador.

Tanto para comprobar si el método era adecuado, como para observar si era preciso algún tipo de pretratamiento especial o de precaución en el almacenaje se realizaron una serie de ensayos previos.

Se comprobó la capacidad oxidante de las disoluciones con un ensayo con papel de yoduro potásico (KI) - almidón. Se humedece una tira de papel consolución tampón de acetato pH 4 (10 mM) y se pone una gota de muestra sobre la tira de papel, si esta se ennegrece es síntoma de la presencia de compuestos oxidantes que pueden degradar el cianuro.

Pese a los resultados negativos en este ensayo previo, se realizó una nueva comprobación, tanto de la presencia de compuestos oxidantes como de sulfuro, que podía hacer reaccionar el cianuro dando tiocianatos. Tras realizar un muestreo, en la misma chimenea, se dividió el volumen de las distintas muestras recogidas en tres fracciones, una de ellas se dejó intacta, a otra se le añadió tiosulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) para eliminar posibles oxidantes, y a la tercera se le añadió carbonato de plomo ( $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ ) para eliminar el posible sulfuro presente. Se



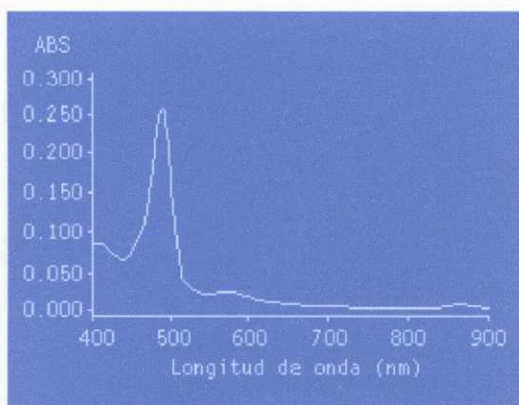
midió el cianuro en las disoluciones tomadas por triplicado y no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre ellas. Por ello se supuso que las disoluciones recogidas presentarían estabilidad suficiente como para ser recogidas en chimenea y ser analizadas en el laboratorio. Posteriormente, se realizaron medidas periódicas de una serie de muestras a lo largo de un mes sin encontrar variaciones estadísticamente significativas en los resultados obtenidos, así se comprobó la estabilidad con el tiempo de las disoluciones.

### **Descripción del proceso experimental**

El HCN en disolución se transforma en cloruro de cianógeno (CNCl) por reacción con Cloramina T (1%) a pH < 8 sin hidrolizarse a CNO<sup>-</sup>. Cuando ha terminado la reacción, el CNCl forma un complejo de coloración violeta con un máximo en 578 nm al añadir reactivo de piridina - ácido barbitúrico (15 g de ácido barbitúrico + 75 mL de piridina + 15 mL de ácido clorhídrico diluidos a 250 mL con agua Milli-Q). Para formar el complejo coloreado se toman 4 mL de la muestra en un matraz aforado de 10 mL, donde se añaden a continuación 2 mL de la solución preparada de cloramina-T y 2 mL de la solución de ácido barbitúrico - piridina y se enrasa hasta la señal con agua Milli-Q.

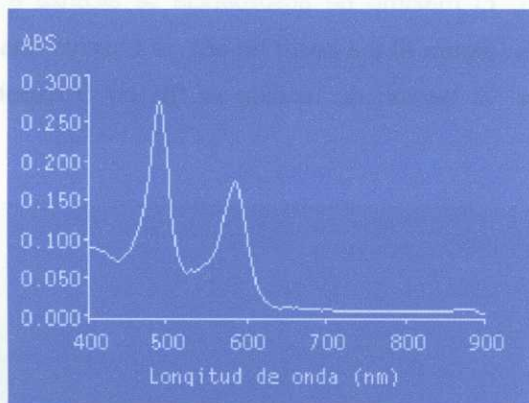
El equipo empleado para la determinación es un espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer Lambda6 equipado con sistema de doble haz y se utilizaron dos cubetas de cuarzo con un recorrido de luz de 10 mm.

El blanco de reactivos presenta un máximo de absorbancia a 490 nm, debido al complejo coloreado de piridina - ácido barbitúrico, tal y como se puede observar en la figura 1.



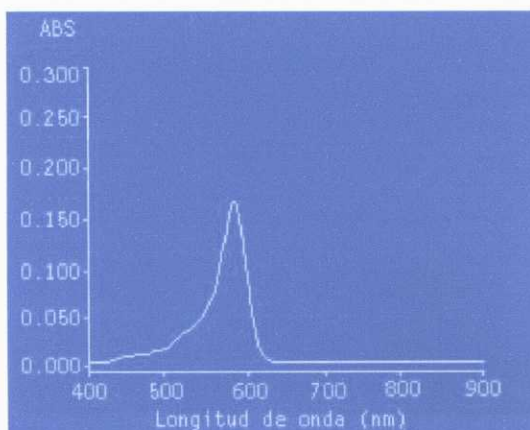
**Figura 1.- Espectro de absorción del blanco de reactivos.**

Con la presencia de cianuro en la disolución, aparece un segundo pico con el máximo de absorbancia a 578 nm, tal y como se puede observar en el espectro de absorción de un patrón de 20 ppb representado en la figura 2.



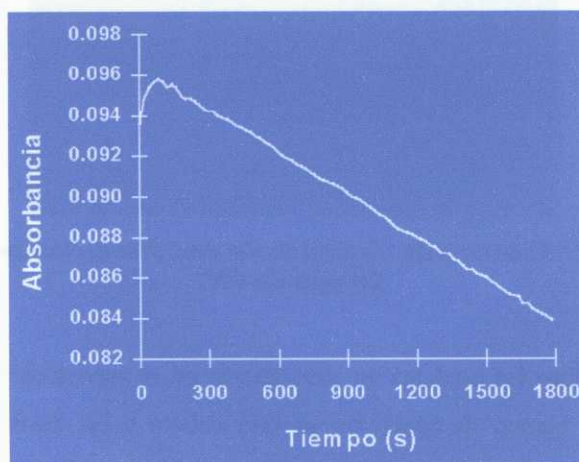
**Figura 2.- Espectro de absorción de una disolución patrón de 20 ppb de CN<sup>-</sup>.**

Para realizar las medidas de absorbancia en el espectrofotómetro de doble haz, situamos el blanco de reactivos en una cubeta y las disoluciones patrón o muestras en la otra, por lo que el espectro que se mide es la diferencia del complejo coloreado menos el blanco de reactivos (figura 3).



**Figura 3.- Espectro de absorción de una disolución patrón de 20 ppb de CN menos el blanco de reactivos.**

Es fundamental en estas medidas, controlar el tiempo de reacción, ya que el complejo formado es inestable y se va degradando, por lo que es necesario realizar la medida tanto de los patrones como de las muestras en el mismo intervalo de tiempo. El máximo de absorbancia se alcanza a los 2 minutos de comenzar la reacción (figura 4) y a partir de ahí, se observa una disminución en la intensidad del color. El tiempo de medida se fija en 5 minutos para todas las muestras.



**Figura 4.- Cinética de degradación del complejo coloreado formado por un patrón de CN de 10 ppb.**

El método empleado para la cuantificación es el del patrón externo, empleando rectas de calibrado, a partir de las cuales, obtenemos la concentración de las disoluciones problema y el límite de detección del método, que es de 3.17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## 7.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSSON, M. y OLIN, A. (1990). "Determination of bromine, chlorine, sulphur and phosphorus in peat by X-Ray fluorescence spectrometry combined with single element and multi element standard addition" *Talanta*, 37 (2), 185-191.
- APHA-AWWA-WPCF (1992). "Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales".
- ASTM, D-2361 (1991). "Standard test method for chlorine in coal". Ed. *American Society for Testing and Materials*. Philadelphia, USA.
- ASTM, D-3761 (1991). "Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method". Ed. *American Society for Testing and Materials*. Philadelphia, USA.
- ASTM, D-4208 (1988). "Standard test method for total chlorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method". Ed. *American Society for Testing and Materials*. Philadelphia, USA.
- BETTINELLI, M. (1983). "Determination of fluorine in environmental standard reference materials with a fluoride ion selective electrode". *Analyst*. 108, 404-407.
- BETTINELLI, M.; PASTORELLI, N. y BARONI, U. (1986). "STPF determination of trace metals in fly ash samples". *Atomic Spectroscopy*. 7(2), 45-48.

- BETTINELLI, M.; BARONI, U. y PASTORELLI, N. (1987). "Analysis of coal fly ash and environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: comparison of different decomposition procedures". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2, 485-489.
- BETTINELLI, M. y TAINA, P. (1990). "Rapid analysis of coal fly ash by X-Ray fluorescence spectrometry". *X-Ray Spectrometry*, 19, 227-232.
- BETTINELLI, M. y BARONI, U. (1995). "ICP-MS multielemental characterization of coal fly ash". *Atomic Spectroscopy*. 16 ( 5), 203-210.
- BETTINELLI, M.; SPEZIA, S. y ROBERTI, S. (1999). "Determination of mercury in coal using FI-CVAAS and FI-CV-ICP-MS". *Atomic Spectroscopy*, 20 (1), 13-19.
- BRENNER, I.B. y ZANDER, A. (1998). "Sequential multielemental analysis of coals by slurry nebulization using Ar, Ar-O<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub> inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Spectroscopy*. 13 (1), 14-23.
- CAL PRIETO, M.J.; CARLOSENA, A.; ANDRADE, J.M.; MUNIATEGUI, S.; LÓPEZ MAHÍA, P.; FERNÁNDEZ, E. y PRADA, D. (1999). "Development of an analytical scheme for the direct determination of antimony in geological materials by automated ultrasonic slurry sampling - ETAAS". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 14,
- CAL PRIETO, M.J.; CARLOSENA, A.; FERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ MAHÍA, P.; MUNIATEGUI, S. y PRADA, D. (2000). "Slurry sampling of coals, coal fly ashes and slags for direct determination of Sb by ETAAS". Comunicación al VI International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field. 10-12 de Abril del 2000, Madrid.
- CHENERY, S.; QUEROL, X. y FERNÁNDEZ TURIEL, J.L. (1995). "Quantitative determination of trace element affinities in coal and combustion wastes by

- laser ablation microprobe - inductively coupled plasma - mass spectrometry". en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. "Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science". Ed. Elsevier.
- CLAYTON, E. y DALE, L.S. (1985). "Determination of fluorine in NBS coal and coal fly ash by proton induced gamma ray emission and spark source mass spectrometry". *Analytical Letters. Part A: Chemical Analysis*. 18 (A12), 1533-1538.
- COLES, D.G.; RAGAINI, R.C.; ONDOV, J.M.; FISHER, G.L.; SILBERMAN, D. y PRENTICE, B.A. (1979). "Chemical studies of stack fly ash from a coal fired power plant". *Environmental Science & Technology*. 13 (4), 455-459.
- CONRAD, V.B. y BROWNLIE, W. (1988). "Hydropyrolytic Ion Chromatographic determination of fluoride in coal and geological materials". *Analytical Chemistry*. 60, 365-369.
- DALE, L.S. y RILEY, K.W. (1995). "New approach to determining trace elements in coal". ACARP Project nº C3015. Australia, CSIRO Division of coal and energy technology.
- DALE, L.S. y RILEY, K.W. (1996). "New analytical methods for determining trace elements in coal". Proceedings for 212 National meeting of the American Chemical Society (ACS). Orlando, Florida, 25-30 de Agosto de 1996. 41 (3), 151-160.
- DAVIDSON, R.M. (1996). "Chlorine and other halogens in coal. Perspectives". Ed. IEA. London. UK.

- DOOLAN, K.J. (1987). "A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals". *Analytica Chimica Acta*. 202, 61-73.
- DOUGHTEN, M.W. y GILLISON, J.R. (1990). "Determination of selected elements in whole coal and in coal ash from the eight argonne premium coal samples by atomic absorption spectrometry, atomic emission spectrometry, and ion-selective electrode". *Energy & Fuels*, 4, 426-430.
- EBDON, L. y WILKINSON, J.R. (1987). "Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomisation: Part 3. Whole coal analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2, 325-328.
- EBDON, L.; FOULKES, M.E.; PARRY, H.G.M. y TYE, C.T. (1988). "Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomisation: Part 7. Analysis of coal using inductively coupled plasma mass spectrometry". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 3, 753-761.
- EBDON, L. y PARRY, H.G.M. (1990). "Determination of major, minor and trace elements in coal slurries by direct current plasma atomic emission spectrometry". *Microchemical Journal*. 41, 219-226.
- EPA (Environmental Protection Agency) (1995). CFR (Code of Federal Regulations). Protection of Environment. Ed. US Government Printing Office. 40, Part. 60.
- "Método 13B: Determination of total fluoride emissions from stationary sources; specific ion electrode method"
- "Método 26: determination of hydrogen chloride emissions from stationary sources"

"Método 26A: determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources - isokinetic method".

EVANS, J.R.; SELLERS, G.A.; JOHNSON, R.G. VIVIT, D.V. y KENT, J. (1990).

"Analysis of eight Argonne Premium Coal samples by X-Ray fluorescence spectrometry". *Energy & Fuels*, 4 (5), 440-442.

FADDA, S.; RIVOLDINI, A. y CAU, I. (1995). "ICP-MS Determination of 45

trace elements in whole coal using microwave oven acid digestion for sample preparation". *Geostandards Newsletter*, 19 (1), 41-54.

FELIPE SOTELO, M.; CARLOSENA, A.; FERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ MAHÍA, P.;

MUNITEGUI, S. y PRADA, D. (2000). "Chemical modifiers for the determination of cobalt in coal fly ash and slag by slurry sampling ETAAS". Comunicación al VI International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field. 10-12 de Abril del 2000, Madrid.

FURUYA, K.; MIYAJIMA, Y.; CHIBA, T. y KIKUCHI, T. (1987). "Elemental

characterization of particle size density separated coal fly ash by spectrophotometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, and scanning electron microscopy-energy dispersive X ray analysis". *Environmental Science and Technology*, 21, 893-903.

GERMANI, M.S.; GOKMEN, I.; SIGLEO, A.C.; KOWALCZYK, G.S.; OLMEZ, I.;

SMALL, A.M.; ANDERSON, D.L.; FAILEY, M.P.; GULOVALI, M.C.; CHOQUETTE, C.E.; LEPEL, E.A.; GORDON, G.E. y ZOLLER, W.H. (1980). "Concentrations of elements in the national bureau of standards. Bituminous and subbituminous coal standard reference materials". *Analytical Chemistry*, 52, 240-245.



- GLADNEY, E.S. (1986). "Determination of elemental composition of NBS SRM coals via automated neutron activation analysis". *Geostandards Newsletter*, 10 (1), 77-80.
- GODBEER, W.C. y SWAINE, D.J. (1987). "Fluorine in Australian coals". *Fuel*, 66, 794-798.
- HALL, G.E.M.; BONHAM-CARTER, G.F.; MacLAURIN, A.I. y BALLANTYNE, S.B. (1990). "Comparison of instrumental neutron activation analysis of geological materials with other multielement techniques". *Talanta*, 37 (1), 135-155.
- IKAVALKO, E.; LAITINEN, T.; PARKKA, M. y YLIRNOKANEN, I. (1995). "Intercomparison of trace element determination in samples from a coal - fired power plant". *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 61, 207-224.
- IKAVALKO, E.; LAITINEN, T. y REVITZER, H. (1999). "Optimised method of coal digestion for trace metal determination by atomic asorption spectroscopy". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 314-316.
- JIMÉNEZ, A.; MARTÍNEZ TARAZONA, M.R. y SUÁREZ RUIZ, I. (1999). "The mode of occurrence and origin of chlorine in Puertollano coals (Spain)". *Fuel*, 78, 1559-1565.
- KENDRICK, D.T.; KYLE, P.R. y KUELLMER, F.J. (1988). "Analysis of NBS coal standard reference materials 1632a and 1635 by instrumental neutron activation analysis". *Geostandards Newsletter*, 12 (2), 375-377.
- LEDESMA, E.B.; LI, C.Z.; NELSON, P.F. y MACKIE, J.C. (1998). "Release of HCN, NH<sub>3</sub>, and HNCO from the thermal gas phase cracking of coal pyrolysis tars". *Energy & Fuels*, 12 (3), 536-541.

- LÓPEZ GARCÍA, I.; RROYO CORTÉZ, J. y HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M. (1993). "Generation of vapors from slurried samples for the fast determination of As and Hg in coal fly ash and Diatomaceous earth". *Atomic Spectroscopy*. 14 (5), 144-147.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R.; PALACIOS, J.M. y CARDÍN, J.M. (1988). "The mode of occurrence of chlorine in high volatile bituminous coals from the asturian central coalfield". *Fuel*. 67, 1624-1628.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R. y CARDÍN, J.M. (1990). "Chlorine in asturian coals". *Journal of Coal Quality*. 9 (2), 66-70.
- MARTÍNEZ TARAZONA, M.R.; SUÁREZ FERNÁNDEZ, G.P. y CARDÍN, J.M. (1994). "Fluorine in Asturian coals". *Fuel*. 73 (7), 1209-1213.
- MESTER, Z.; ANGELONE, M.; BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MUNTAU, H. y MORABITO, R. (1999). "Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry". *Analytica Chimica Acta*, 395, 157-163.
- NADKARNI, R.A. y POND, D.M. (1983). "Applications of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale". *Analytica Chimica Acta*. 146, 261-266.
- NIKSA, S. y CHO, S. (1995). "Nitrogen species from the oxidative pyrolysis and combustion of various coals" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. "Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science". Ed. Elsevier. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 775-778.
- OBRUSNIK, I. y POSTA, S. (1983). "Instrumental neutron activation analysis of NBS 1633a fly ash and 1632a bituminous coal reference samples with the use of short irradiation". *Geostandards Newsletter*. 7 (2), 291-293.

- ONDOV, J.M.; ZOLLER, W.H.; OLMEZ, I.; ARAS, N.K. y GORDON, G.E. (1975). "Elemental concentrations in the national bureau of standards. Environmental coal and fly ash standard reference materials". *Analytical Chemistry*, 47 (7), 1102-1109.
- PALMER, C.A. (1990). "Determination of twenty-nine elements in eight Argonne Premium coal samples by instrumental neutron activation analysis". *Energy & Fuels*, 4 (5), 436-439.
- PEARCE, B.C.; HILL, J.W.F. y KERRY, I. (1990). "Use of X-Ray fluorescence spectrometry for the direct multi-element analysis of coal powders". *Analyst*, 115, 1397-1403.
- QUEVAUVILLER, P.; van der STAACK, H.; van LOENEN, D.; LINGERAK, W. y GRIEPINK, B. (1994). "Certified reference materials for the quality control of fluorine in coal, fly ash and clay". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 350, 101-108.
- O'REILLY, J.E. y HICKS, D.G. (1979). "Slurry injection atomic absorption spectrometry for analysis of whole coal". *Analytical Chemistry*. 51 (12), 1905-1915.
- RICE, T.D. (1988). "Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard addition ion selective electrode measurement". *Talanta*. 35 (3), 173-179.
- RICHAUD, R.; LACHAS, H.; HEALEY, A.E.; REED, G.P.; HAINES, J.; JARVIS, K.E.; HEROD, A.A.; DUGWELL, D.R. y KANDIYOTI, R. (2000). "Trace element analysis of gasification plant samples by icp-ms validation by comparison of results from two laboratories". *Fuel*, 79, 1077-1087.

- ROBERTSON, J.D.; WONG, A.S. y HOWER, J.C. (1994). "Fluorine in coal and coal by-products". *American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry Preprints*. 39 (2), 500-503.
- RODUSHKIN, I.; AXELSSON, M.D. y BURMAN, E. (2000). "Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation". *Talanta*, 51, 743-759.
- ROELANDTS, I.; ROBAYE, G.; DELBROUCK-HABARU, J.M. y WEBER, G. (1996). "Determination of total fluorine in five coal reference materials by proton induced gamma ray emission spectrometry". *Talanta*. 43, 439-449.
- RUCADIO, I. y PETIT, D. (1999). "Determination of cadmium in coal fly ash, soil and sediment samples by GFAAS with evaluation of different matrix modifiers". *Fresenius Journal Analytical Chemistry*. 364, 541-548.
- SKOOG, D.A. y LEARY, J.J. (1994). "Análisis instrumental". Ed. McGraw Hill. 4ª Edición.
- STEINNES, E. (1979). "Instrumental activation analysis of coal and coal ash with thermal and epithermal neutrons" en KARR, C.JR. "Analytical methods for coal and coal products". Ed. Academic Press. 279-302.
- STURGEON, R.E. (1998). "Future of atomic spectrometry for environmental analysis. Invited lecture". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 13, 351-361.
- THOMAS, J. y GLUSKOTER, H.J. (1974). "Determination of fluoride in coal with the fluoride selective electrode". *Analytical Chemistry*. 46 (9), 1321-1323.
- VAN DUONG, P.; THANH, V.T.; DIEN, P.Q.; BINH, N.T. (1995). "Application of nuclear activation analysis (NAA) and low level gamma counting to

determine the radionuclide and trace element pollutant releases from coal fired power plants in Vietnam". *The Science of the Total Environment*, 173/174, 339-344.

WEAVER, J.A. (1978). "Neutron activation analysis of trace elements in coal, fly ash, and fuel oils" en KARR, C. JR. "Analytical methods for coal and coal products". Ed. *Academic Press*. Vol I.

WONG, A.S. y ROBERTSON, J.D. (1993). "Multi-elemental analysis of coal and its by-products by simultaneous proton induced gamma ray/X ray emission analysis". *Journal of Coal Quality*. 12 (4), 146-150.

## **Capítulo VI**

### **Resultados de metales**

---

<b>1.- INTRODUCCIÓN</b> .....	165
1.1.- Cálculo del balance de metales .....	165
1.2.- Cálculo del factor de enriquecimiento .....	168
<b>2.- ARSÉNICO (As)</b> .....	170
<b>3.- BERILIO (Be)</b> .....	174
<b>4.- CADMIO (Cd)</b> .....	179
<b>5.- COBALTO (Co)</b> .....	184
<b>6.- CROMO (Cr)</b> .....	189
<b>7.- MERCURIO (Hg)</b> .....	194
<b>8.- MANGANESO (Mn)</b> .....	198
<b>9.- NÍQUEL (Ni)</b> .....	203
<b>10.- PLOMO (Pb)</b> .....	208
<b>11.- ANTIMONIO (Sb)</b> .....	213
<b>12.- SELENIO (Se)</b> .....	219
<b>13.- ZINC (Zn)</b> .....	224

## **Capítulo VI**

### **Resultados de metales**

---

<b>14.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	230
14.1.- Factores de emisión .....	230
14.2.- Relación de los factores de emisión con la potencia .....	238
14.3.-Comparación entre la CTLF de Escatrón y las centrales térmicas convencionales .....	238
<b>15.- COMPARACIÓN CON LA LEGISLACIÓN VIGENTE</b> .....	240
<b>16.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	244

## **1.- INTRODUCCIÓN**

Una vez establecidos los métodos de toma de muestra, preparación y análisis presentados en los capítulos previos, se realizaron muestreos a lo largo de 1997, en cinco centrales térmicas de ENDESA: Litoral, As Pontes, Teruel, Escatrón y Compostilla II. Ésta última, como ya se ha comentado, puede considerarse como dos centrales distintas por poseer dos ciclos completos independientes. Se llevaron a cabo seis muestreos en cada central, excepto en Escatrón y en las dos fases de Compostilla II, en las que debido a problemas técnicos de las centrales, tan sólo se pudieron realizar cinco y en algunas ocasiones tampoco se dispuso de todas las muestras sólidas.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los metales traza objeto de estudio. Indicándose para cada metal los niveles observados en las tres matrices sólidas recogidas, carbón, ceniza y escoria y en la emisión por chimenea de las centrales, suma de la emisión en la fase gas y la emisión en la fase particulada (todos los resultados detallados se presentan en el anexo I). También dentro de este capítulo de resultados, se incluyen los balances de entrada y salida de cada metal en el proceso de combustión, así como los factores de enriquecimiento del metal en la ceniza y la escoria. A continuación se explica como se han realizado los cálculos anteriores.

### **1.1.- CÁLCULO DEL BALANCE DE METALES**

En primer lugar se identifican las posibles entradas y salidas de los elementos considerados. La entrada de los metales traza es a través del carbón y para la C.T. Escatrón, es la mezcla de consumo donde va incluida la caliza. Las salidas son la escoria, la ceniza recogida en los ciclones y las emisiones gaseosas en la chimenea. Es de destacar que en la central térmica de Litoral no se puede presentar el ajuste final del balance ya que no se dispuso en ninguno de los días de muestreo, de todos los parámetros necesarios para el cálculo.



Teóricamente:

$$\text{ENTRADA} = \text{SALIDA} + \text{ACUMULACIÓN}$$

Despreciando la acumulación que se pueda producir en forma de desechos pegados en las paredes de las distintas conducciones, tendremos:

$$\text{ENTRADA} = \text{SALIDA}$$

O lo que es lo mismo:

$$C_{ca} \times F_{ca} = C_e \times F_e + C_{ce} \times F_{ce} + C_g \times F_g$$

Donde  $C_{ca}$ ,  $C_e$ ,  $C_{ce}$  y  $C_g$  son la concentración del metal traza objeto de estudio en carbón, escoria, ceniza y fase gas respectivamente. Estas concentraciones vienen expresadas en  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , salvo para la fase gas que se expresa en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ .

$F_{ca}$ ,  $F_e$ ,  $F_{ce}$  y  $F_g$  son los distintos flujos o velocidades de entrada y salida de carbón, escoria, ceniza y fase gas respectivamente. Esta velocidad se expresa en función del kilovatio/hora (kWh), así sus unidades serán  $\text{kg}/\text{kWh}$  salvo para la fase gas que será  $\text{m}^3\text{N}/\text{kWh}$  e indica el número de kilogramos de carbón que se consumen o el número de kilogramos de ceniza y escoria que se producen por kilovatio/hora, así como el volumen de gas producido por kilovatio/hora.

$F_{ca}$  se calcula al dividir el consumo específico ( $\text{kcal}/\text{kWh}$ ) por el poder calorífico superior (P.C.S.) ( $\text{kcal}/\text{kg}$  carbón). Así:

$$C_{ca} \times F_{ca} = \mu\text{g de metal en el carbón por kWh producido.}$$

Para calcular  $F_e$  hay que saber cuantos  $\text{kg}$  de escoria se producen por  $\text{kg}$  de carbón consumido, para ello se multiplica el porcentaje de residuo mineral por 0.15 que es la porción de este residuo que va a dar lugar a escoria, según el

historial de las centrales. El resultado se multiplica por el consumo específico (kcal/kWh) y se divide por el poder calorífico superior (kcal/kg carbón). Así:

$$F_e = \% \text{ residuo mineral} \times 0.15 \times \text{Consumo específico} / \text{P.C.S.}$$

$$C_e \times F_e = \mu\text{g de metal en la escoria por kWh producido.}$$

Para calcular  $F_{ce}$  es necesario al igual que en el caso de la escoria, saber cuantos kg de ceniza se producen por kg de carbón consumido, para ello se multiplica el porcentaje de residuo mineral por 0.85 que es la porción de este residuo que va a dar lugar a ceniza, según el historial de las centrales. El resultado se multiplica por el consumo específico (kcal/kWh) y se divide por el poder calorífico superior (kcal/kg carbón) Así:

$$F_{ce} = \% \text{ residuo mineral} \times 0.85 \times \text{Consumo específico} / \text{P.C.S.}$$

$$C_{ce} \times F_{ce} = \mu\text{g de metal en la ceniza por kWh producido.}$$

$F_g$  se calcula al multiplicar la emisión de gas total ( $\text{m}^3\text{N/kg carbón}$ ) por el consumo específico (kcal/kWh) y dividir el resultado por el poder calorífico superior (P.C.S.) (kcal/kg carbón). Así:

$$C_g \times F_g = \mu\text{g de metal en la emisión en fase gas por kWh producido.}$$

De este modo hablaremos de ajuste del balance como el cociente de:

SALIDA / ENTRADA que debe ser igual a 1.

Se calculan los coeficientes de distribución en tanto por cien, para saber que porcentaje del metal es emitido por la chimenea y cuanto queda en escoria o ceniza. Para realizar estos balances se emplean los datos ofrecidos por las diferentes centrales correspondientes a los días de muestreo.

## 1.2.- CÁLCULO DEL FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO (FE)

El factor de enriquecimiento, nos da una idea de como se concentra un elemento durante el proceso de combustión, en cada una de las diferentes matrices de salida.

El carbón está formado en parte por un residuo mineral, si durante el proceso de combustión sólo se quemase el carbón sin más procesos, la concentración de los metales en la ceniza y en la escoria sería igual entre ambas e igual a la que presenta ese elemento en el residuo mineral del carbón de partida. Esto no es así, tal y como se explicó en el apartado 4.2 del capítulo de introducción y la concentración de un elemento puede variar en los residuos sólidos, aumentando ( $FE > 1$ ) o disminuyendo ( $FE < 1$ ).

Para el cálculo del factor de enriquecimiento en ceniza y escoria, se empleará la fórmula presentada por Meij y col. (1985),

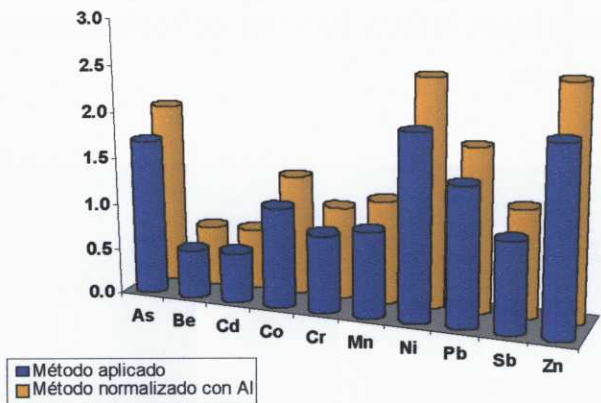
$$FE = \frac{(C_x)_{ceniza\ o\ escoria}}{(C_x)_{carbón}} \times \frac{\% \text{ de residuo mineral del carbón}}{100}$$

donde  $C_x$  es la concentración del metal "x" a determinar, ya que se piensa que se comete un menor error despreciando los inquemados en ceniza y escoria (siempre menores del 2%), del que se puede cometer en la medida del aluminio tal y como precisa la fórmula presentada por Gordon y Zoller (1973).

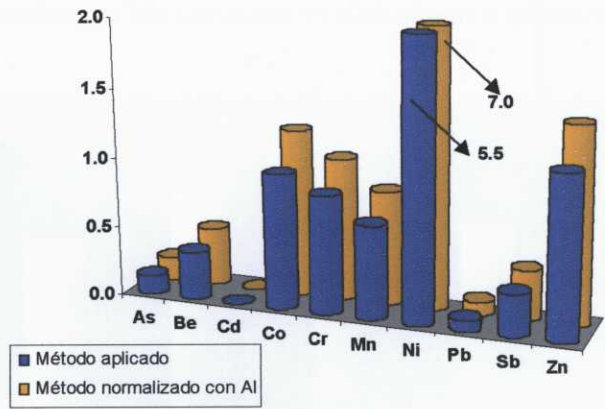
$$FE = \frac{(C_x/C_{Al})_{ceniza}}{(C_x/C_{Al})_{carbón}}$$

No obstante, las diferencias al aplicar ambas fórmulas, son mínimas, como se puede comprobar en las figuras 1 y 2 presentadas a continuación. En éstas se muestran los factores de enriquecimiento calculados por ambas fórmulas en muestras tomadas en la central térmica de As Pontes. Se puede observar como, tanto para la ceniza como para la escoria el perfil del factor de enriquecimiento, es similar para todos los metales. Simplemente se aprecia que en el cálculo en el que

se realiza la normalización con aluminio, el valor obtenido es ligeramente superior en todos los casos.



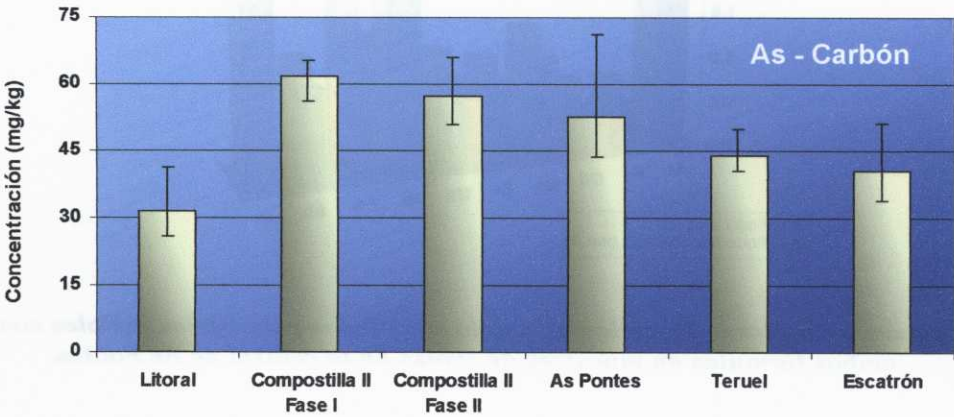
**Figura 1.- Factores de enriquecimiento calculados para varios metales con ambas fórmulas en muestras de ceniza de la central de As Pontes.**



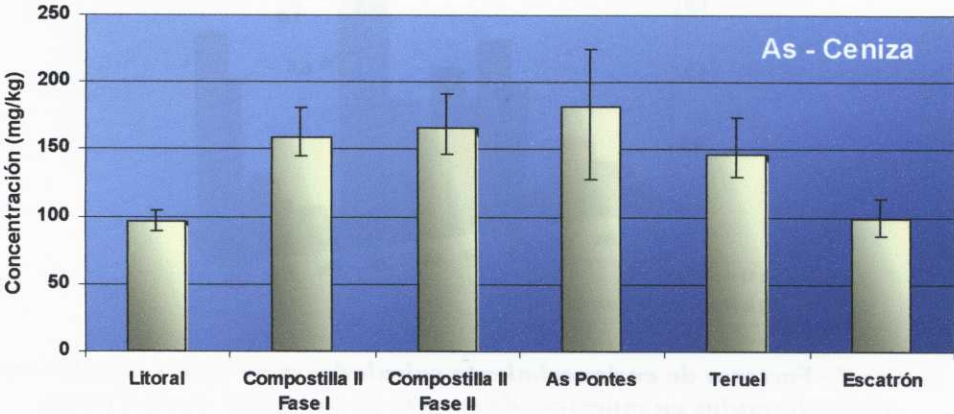
**Figura 2.- Factores de enriquecimiento calculados para varios metales con ambas fórmulas en muestras de escoria de la central de As Pontes.**

## 2.- ARSÉNICO (As)

Clarke y Sloss (1992), basándose en una amplia bibliografía, indican que la concentración media de arsénico en carbones es de 10 mg/kg, con un intervalo de 0.5 a 80 mg/kg. Los valores medios encontrados en el carbón quemado en las seis centrales estudiadas (figura 3) están dentro de ese amplio rango; aunque todas por encima del valor medio.



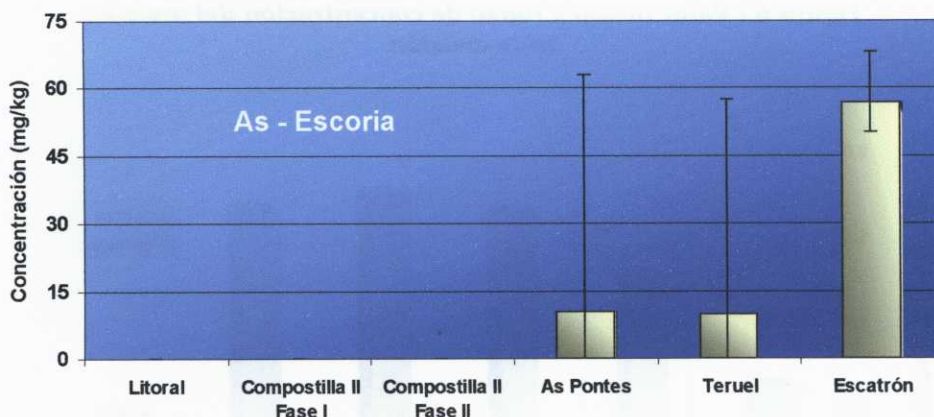
**Figura 3.- Valor medio y rango de concentración del arsénico en el carbón.**



**Figura 4.- Valor medio y rango de concentración del arsénico en la ceniza.**

En la ceniza (figura 4) se encuentran valores medios entre los 182 mg/kg de As Pontes y los poco menos de 100 mg/kg de Litoral y Escatrón que, tal y como cabía esperar por los valores del carbón, son las centrales con una menor concentración.

La escoria (figura 5) presenta, en general, unos niveles mucho más bajos que la ceniza ya que el arsénico es un elemento con predisposición por las partículas más finas. Tan sólo Escatrón con una concentración superior a los 50 mg/kg presenta un valor similar al de su ceniza, tal vez debido a que la caliza que se añade a la mezcla de combustible en esta central reacciona con los gases de arsénico generados en la combustión ( $\text{As}_2\text{O}_3$  principalmente) y lo atrape al igual que ocurre con el  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ . Esta idea se ve corroborada por el hecho de que esta central, presenta una emisión de arsénico mucho menor que las otras (figura 6), mientras que su concentración en el carbón es similar.

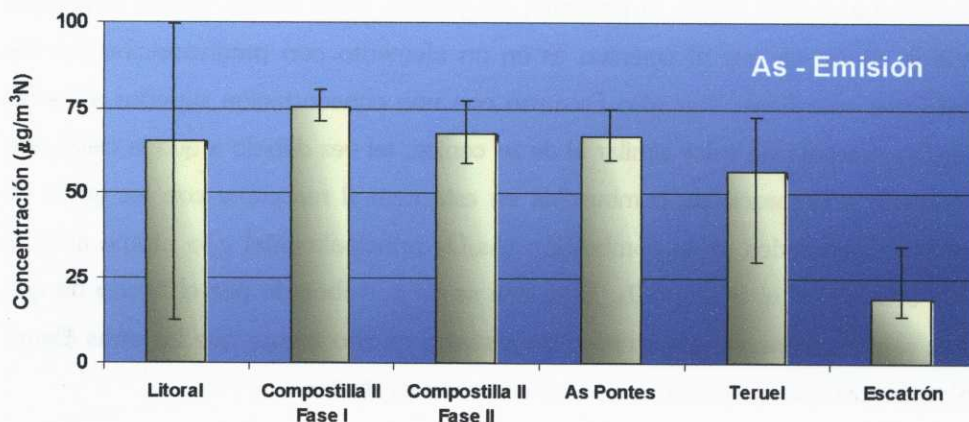


**Figura 5.- Valor medio y rango de concentración del arsénico en la escoria.**

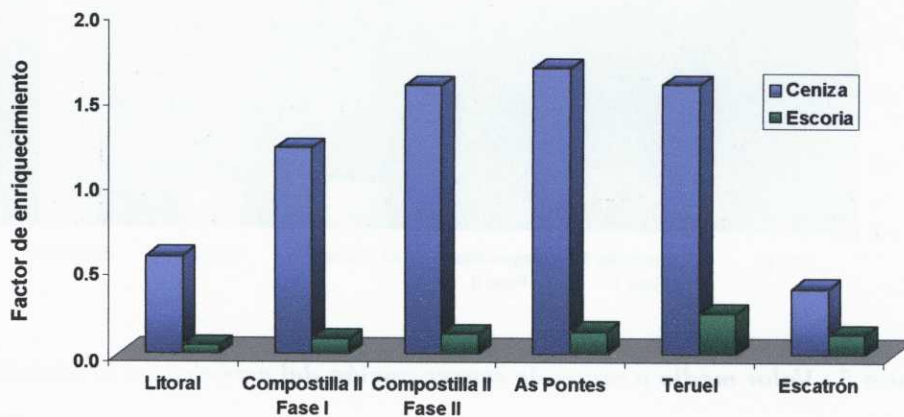
El arsénico, es un elemento con un gran carácter calcófilo y presenta gran afinidad por las partículas pequeñas, por ello, en todas las centrales estudiadas se observa como la práctica totalidad del arsénico movilizado en la combustión del carbón, se recoge en las cenizas, siendo muy bajas las concentraciones de este



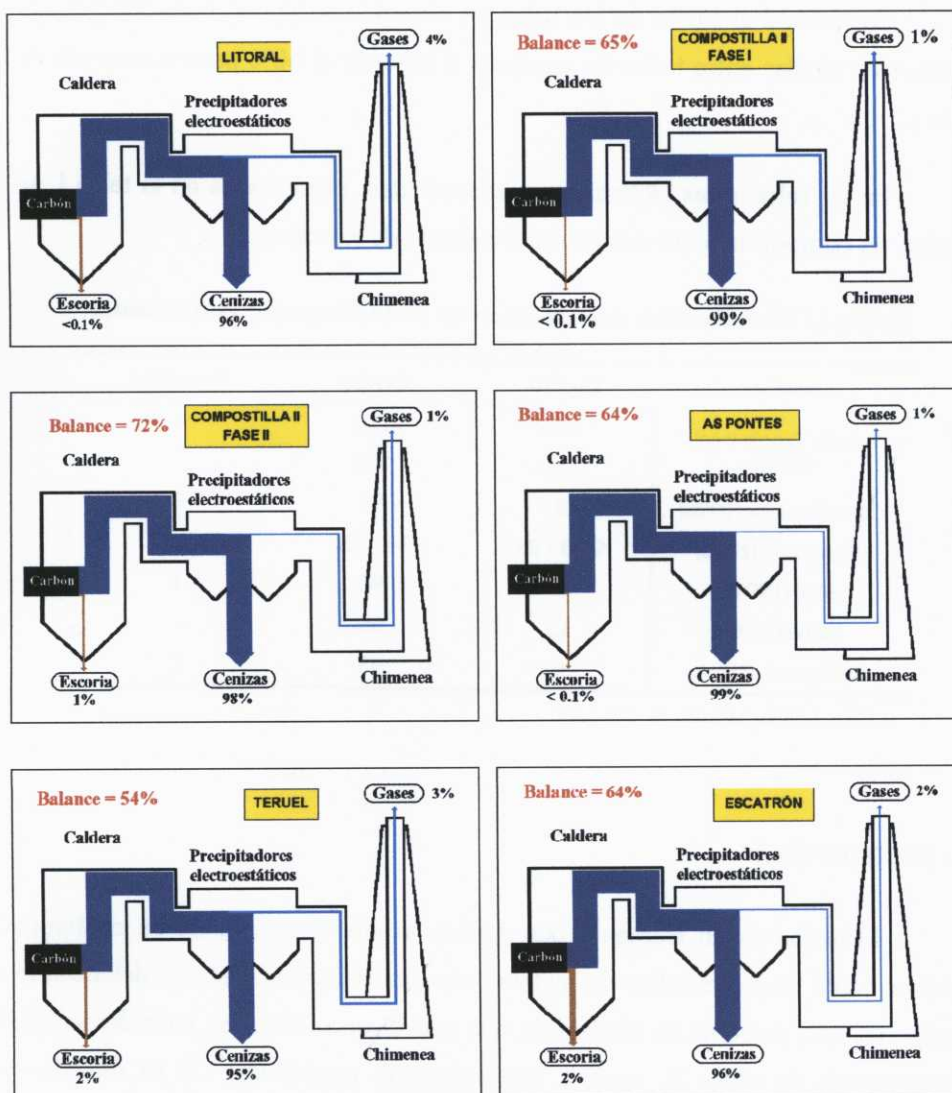
elemento tanto en la escoria como en las emisiones por chimenea. Este comportamiento también se puede observar en la figura 7 donde se aprecia como el enriquecimiento del arsénico en la ceniza es notablemente mayor que en la escoria.



**Figura 6.- Valor medio y rango de concentración del arsénico en la emisión.**



**Figura 7.- Factores de enriquecimiento del arsénico en las diferentes centrales.**



**Figura 8.- Balances de arsénico en las diferentes centrales.**

La relativa volatilidad de este elemento hace que su emisión aunque apreciable no sea porcentualmente muy grande, como se puede observar en la figura 8 correspondiente a los balances en las diferentes centrales.



En general el ajuste de los balances obtenido se puede considerar como bueno, muy similar entre todas las centrales y superior al 60% para la mayoría de ellas.

En las referencias bibliográficas encontradas, presentadas en la tabla I, se observa un comportamiento similar en la mayoría de los casos.

**Tabla I.- Distribución del arsénico en la bibliografía consultada.**

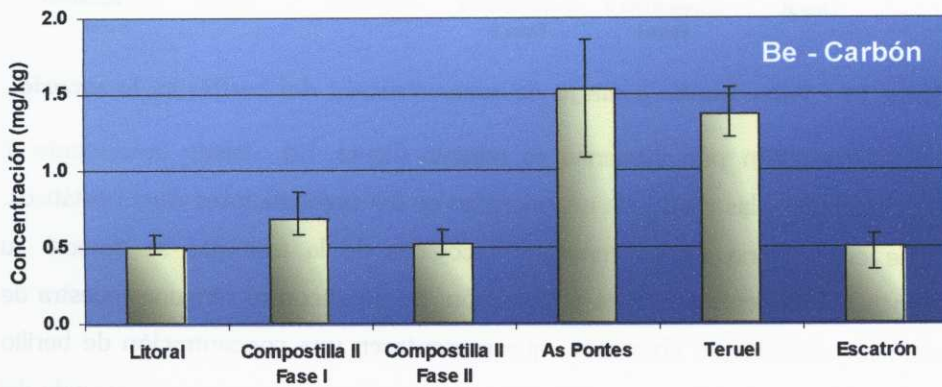
Autor	Escoria	Ceniza	Fase Gas
Aunela Tapola y col. (1998)	1.85	126	-
	< LD	102	-
Calvo Revuelta (1996)	2	95	3
Klein y col. (1975)	9.43 - 23	34 - 125	-
Meij (1994)	1	98	1
Riepe (1993)	15	85	-
Rizeq y col. (1994)	0	98	2

< LD = inferior al límite de detección

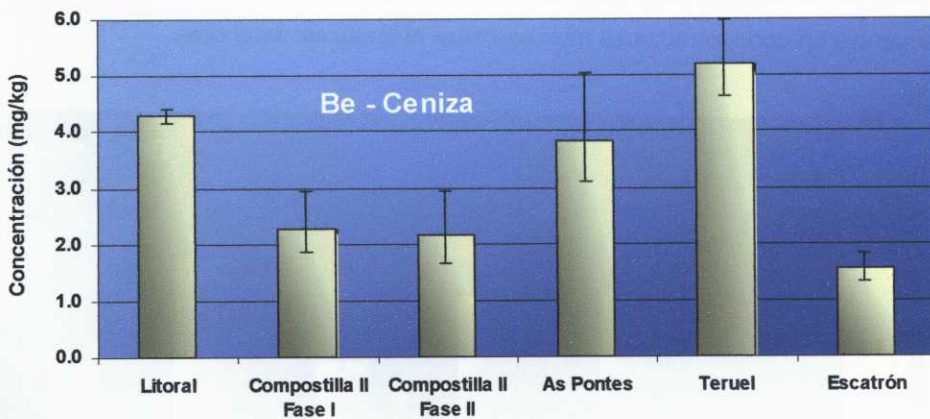
### **3.- BERILIO (Be)**

El berilio es un elemento que pese a su alta toxicidad, no se contempla habitualmente en los estudios de metales traza en el carbón. Ésto es debido a los problemas que presenta su análisis ya que por diversas técnicas multielementales (fluorescencia de rayos X, análisis por activación neutrónica, ...) su medida es problemática y además suele aparecer en muy baja concentración, lo que dificulta aún más su estudio. Los niveles observados de berilio en el carbón (figura 9), oscilan entre los 0.5 y 1.5 mg/kg sin presentar variaciones notables entre las diferentes centrales. Este valor está un poco por debajo de la media en carbones presentada por Clarke y Sloss (1992) de 2 mg/kg (con un intervalo entre 0.1 y 15 mg/kg).

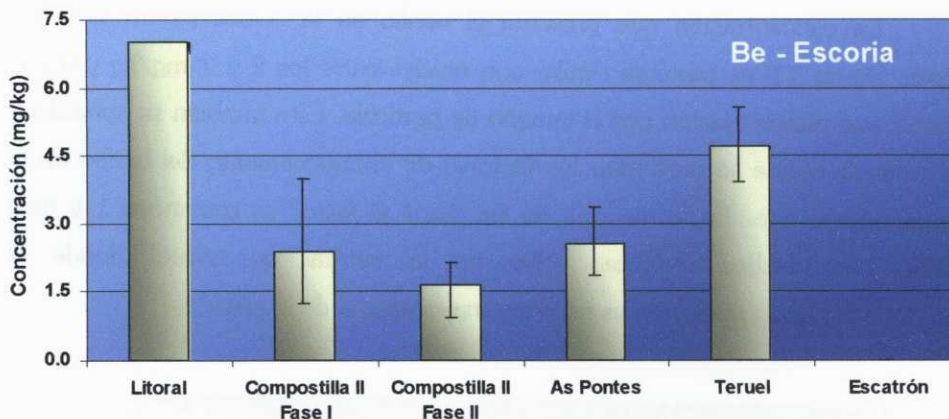
La concentración que presenta el berilio en la ceniza (figura 10) y la escoria (figura 11) es bastante similar con niveles entre los 2 y 7 mg/kg y no se observa una discriminación por el tamaño de partícula. Ésto también se aprecia en la figura 13 donde se presentan los factores de enriquecimiento del berilio en la ceniza y la escoria. En la mayoría de los casos el factor es cercano a 1 y muy similar para ambos residuos, salvo en la central de Litoral donde el enriquecimiento en la escoria es un poco mayor que el de la ceniza.



**Figura 9.- Valor medio y rango de concentración del berilio en el carbón.**

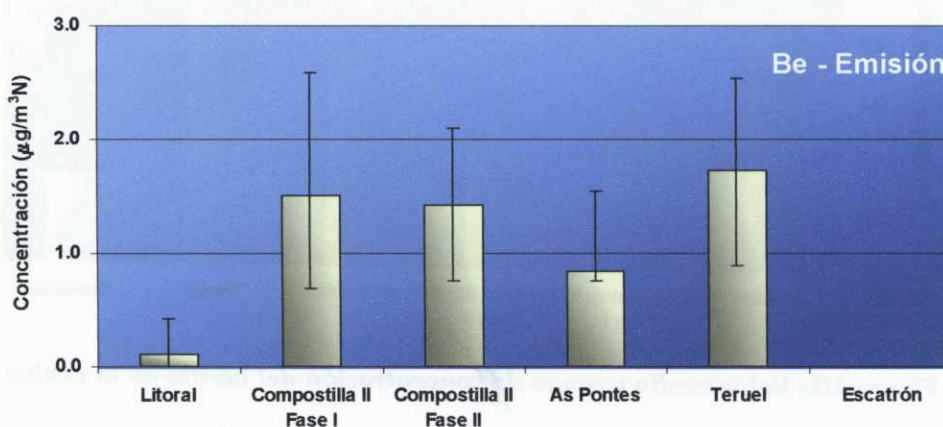


**Figura 10.- Valor medio y rango de concentración del berilio en la ceniza.**



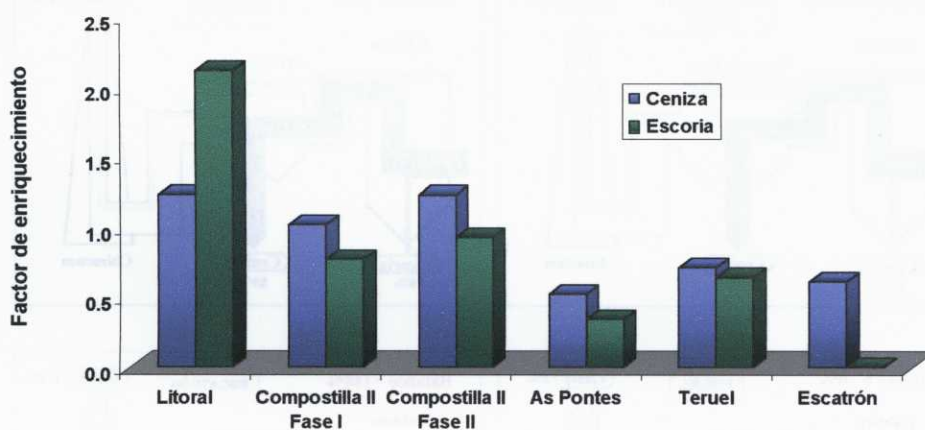
**Figura 11.- Valor medio y rango de concentración del berilio en la escoria.**

La emisión por chimenea es mínima (figura 12), debido únicamente al berilio asociado a las partículas no retenidas en los precipitadores electrostáticos, ya que en ninguna de las muestras recogidas de la fase gas se detectó su presencia. En la central térmica de Escatrón, no se encontró ninguna muestra de escoria ni partículas en chimenea, que presentasen una concentración de berilio superior al límite de detección, esto hace que el balance presente una recogida del 100% en las cenizas (figura 14). Esto puede ser debido a la baja concentración de berilio en el carbón, que hace que el poco que pueda haber en la escoria se encuentre en concentraciones muy cercanas al límite de detección.



**Figura 12.- Valor medio y rango de concentración del berilio en la emisión.**

Con unos factores de enriquecimiento tan similares entre ceniza y escoria (figura 13), era de esperar que los balances también reflejasen una distribución similar, y así es. En la figura 14 se puede observar como en las centrales convencionales, se recoge algo menos del 15% del berilio en la escoria, mientras que en las cenizas cerca del 85%. Hay que recordar en este punto que la generación de residuos no es idéntica, sino que del residuo mineral del carbón, un 85% genera ceniza y tan sólo el 15% forma la escoria. El berilio por tanto presenta una distribución casi homogénea.



**Figura 13.- Factores de enriquecimiento del berilio en las diferentes centrales.**

El ajuste de los balances se puede considerar como muy bueno para todas las centrales, menos en el caso de As Pontes con un 50%. Esta buena concordancia de los balances, confirma que el método de trabajo empleado es bueno para el berilio, algo que no se podía comprobar anteriormente, ya que este elemento no presenta valor certificado en el material de referencia.



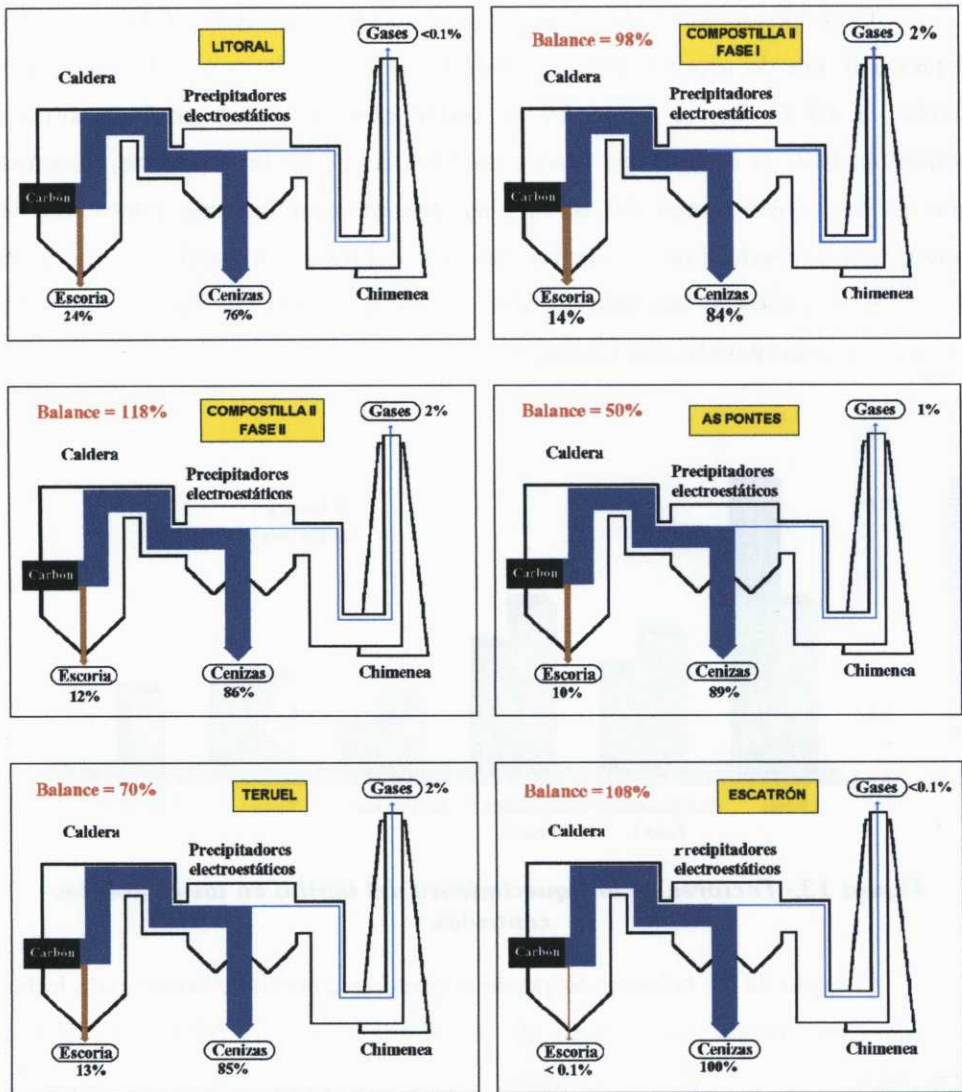


Figura 14.- Balances de berilio en las diferentes centrales.

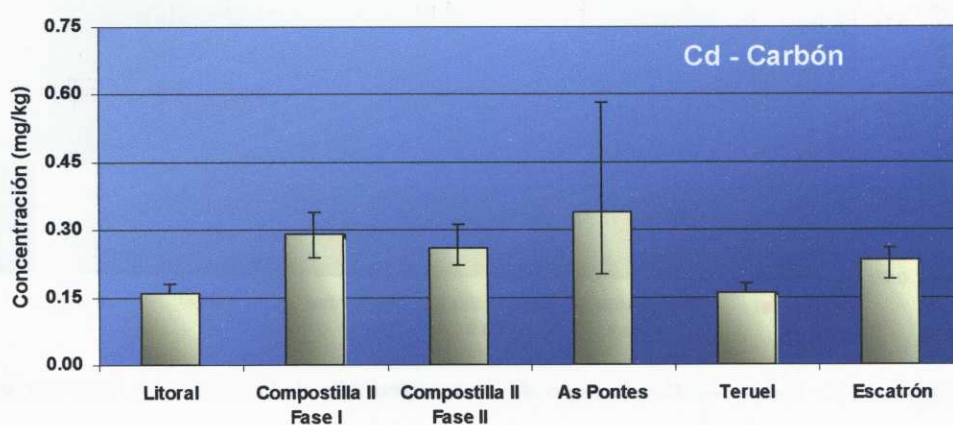
En la bibliografía se pueden observar resultados similares a los balances ya presentados tal y como se muestra en la tabla II.

**Tabla II.- Distribución del berilio en la bibliografía consultada.**

Autor	Escoria	Ceniza	Fase Gas
Aunela Tapola y col. (1998)	2.37	126	-
	8	93	-
Calvo Revuelta (1996)			
Meij (1994)	10	90	0
Riepe (1993)	10	90	-
Rizeq y col. (1994)	7	92	1

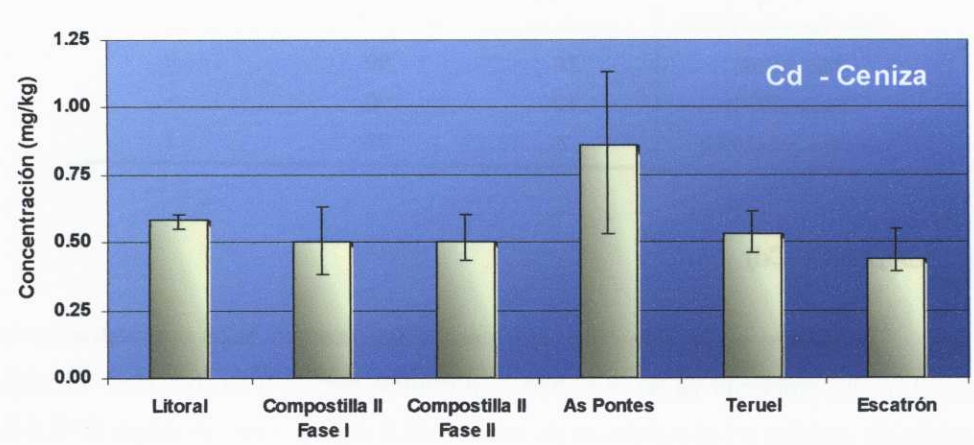
#### 4.- CADMIO (Cd)

El cadmio es un elemento, que pese a aparecer en bajas concentraciones en el medio ambiente es de una gran importancia debido a su toxicidad. El nivel medio de cadmio en el carbón es de tan sólo 0.5 mg/kg, con un rango de 0.1-3 mg/kg. La práctica totalidad de las muestras de carbón tomadas en las diferentes centrales presentan valores medios por debajo de los 0.5 mg/kg y oscilan entre los 0.16 mg/kg de Litoral y los 0.34 mg/kg de As Pontes (figura 15).



**Figura 15.- Valor medio y rango de concentración del cadmio en el carbón.**

Corresponden a la central de As Pontes las mayores concentraciones de cadmio en la ceniza (figura 16) con un valor medio de 0.86 mg/kg, algo que ya se podía esperar ya que también el carbón de esa central presenta los mayores niveles. El resto de las centrales rondan los 0.5 mg/kg en todas las muestras. Al igual que en el carbón, estos valores están un poco por debajo de los presentados habitualmente en la bibliografía, entre 1 y 8 mg/kg.



**Figura 16.- Valor medio y rango de concentración del cadmio en la ceniza.**

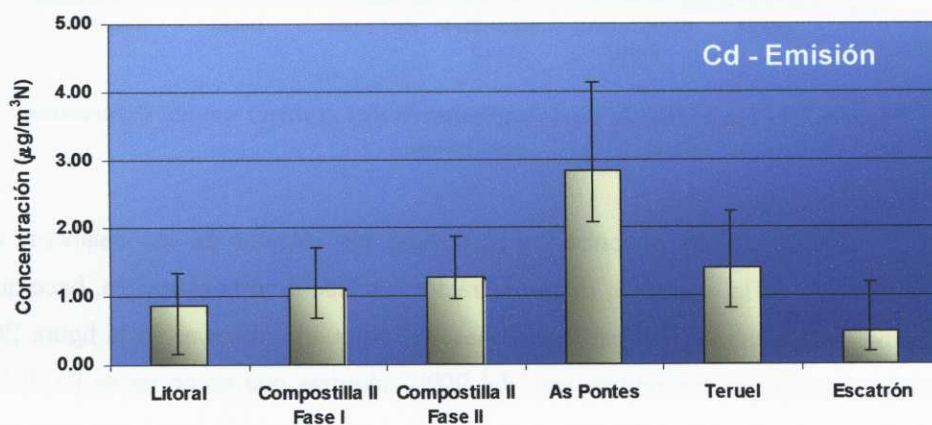


**Figura 17.- Valor medio y rango de concentración del cadmio en la escoria.**

En la escoria la concentración media de cadmio en la mayoría de las muestras, está por debajo del límite de detección, a excepción de la muestra de la

central de Litoral y dos de la central de Escatrón. Klein y col. (1975), con una concentración de 0.47 mg/kg en el carbón se encuentran 1.1 mg/kg en la escoria.

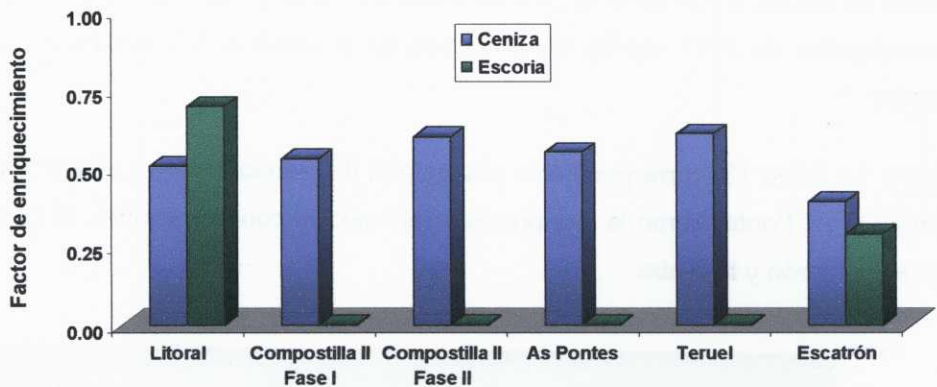
La figura 18, correspondiente a la emisión de cadmio, vuelve a reflejar a la central de As Pontes como la que presenta las mayores concentraciones, al igual que en el carbón y la ceniza.



**Figura 18.- Valor medio y rango de concentración del cadmio en la emisión.**

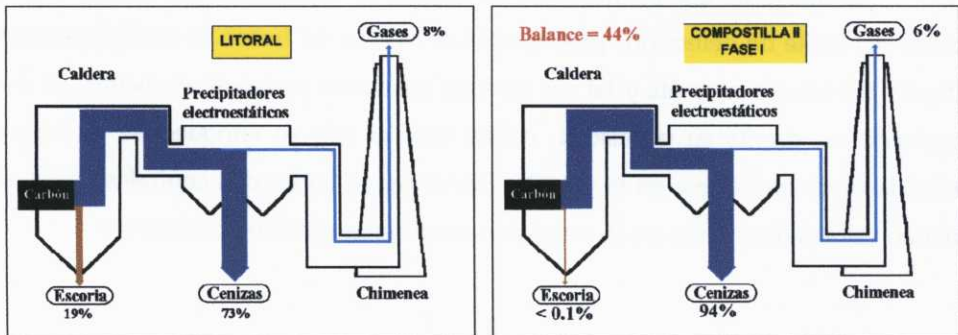
El hecho de que las muestras de escoria se encuentren por debajo o muy cerca del límite de detección, provoca que el cálculo del factor de enriquecimiento (figura 19) no sea muy útil y tal vez no muy adecuado para este elemento, ya que teniendo en cuenta su volatilidad, cabría esperar que se enriqueciese en mayor medida en la ceniza que en la escoria. Sin embargo en las dos centrales donde se tienen valores de cadmio en la escoria no se observa ese comportamiento.



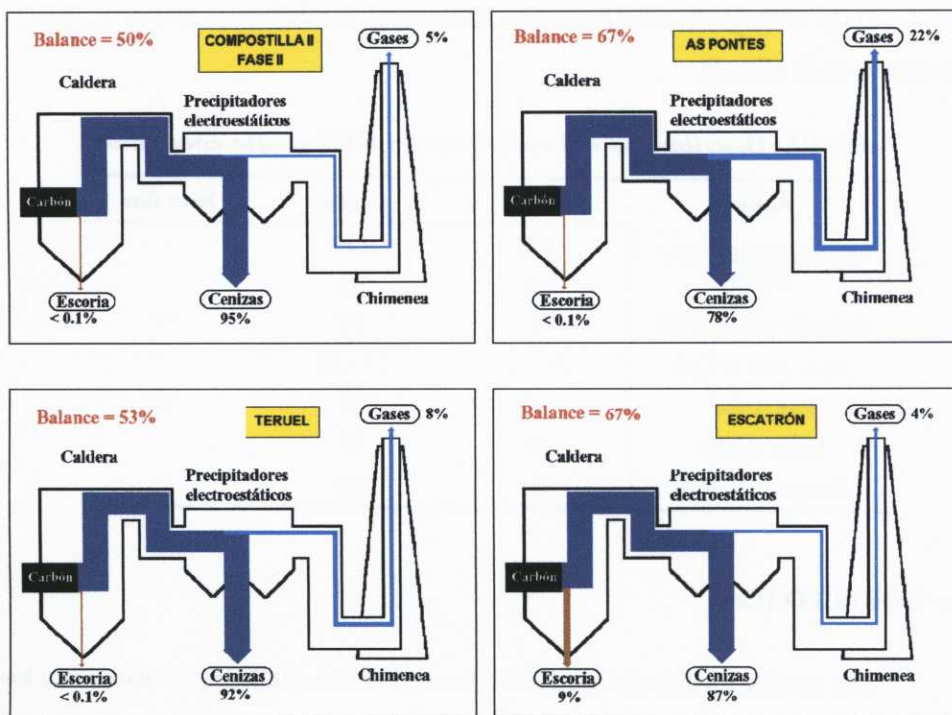


**Figura 19.- Factores de enriquecimiento del cadmio en las diferentes centrales.**

Los resultados encontrados al realizar los cálculos de los balances, se ajustan mejor de lo esperado. El gran carácter calcófilo de este elemento, hace que se asocie principalmente a partículas finas. Así se puede observar en la figura 20, como se recoge en las cenizas más del 90%, mientras que como ya se ha dicho anteriormente casi no se detecta en la escoria. Los valores tan bajos que presenta este elemento, provocan que en Escatrón, al detectarse cadmio en dos de las cuatro muestras disponibles, el porcentaje de retención alcance el 9%.



**Figura 20.- Balances de cadmio en las diferentes centrales (continúa).**



**Figura 20.- Balances de cadmio en las diferentes centrales.**

La central de As Pontes presenta una mayor emisión, que coincide con un estudio realizado por Calvo Revuelta (1996), donde observaba que se emitía el 19% de éste metal. Ésto puede ser debido a que en el carbón quemado en esta central el cadmio presente una cierta asociación a la fase orgánica, lo que le confiere una mayor volatilidad de la esperada. Las otras centrales presentan una emisión más moderada, en torno al 5%, valor mas acorde con la volatilidad de este metal.

Los ajustes son superiores al 50%. Las bajas concentraciones que presenta el cadmio en todas las matrices provocan que pequeñas oscilaciones en las medidas tengan una gran importancia porcentualmente hablando, así como el hecho de no detectarse en la escoria lo que supone una pérdida de cadmio que no se cuantifica.

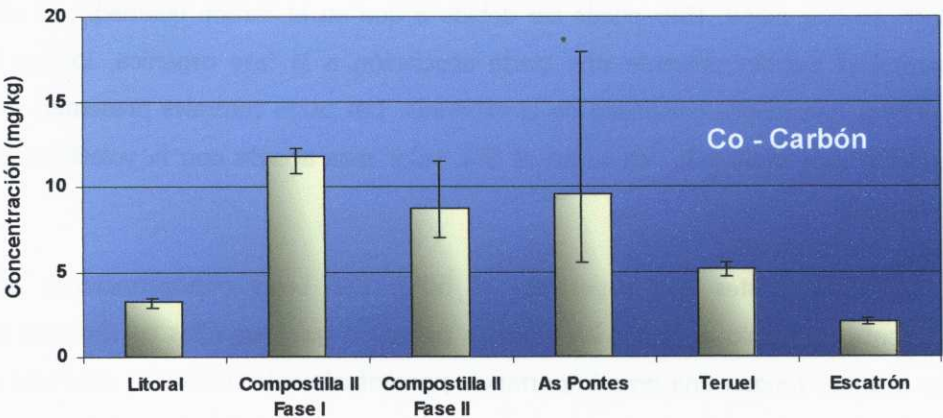
En la bibliografía se encuentran referencias con balances similares, que se presentan en la tabla III.

**Tabla III.- Distribución del cadmio en la bibliografía consultada.**

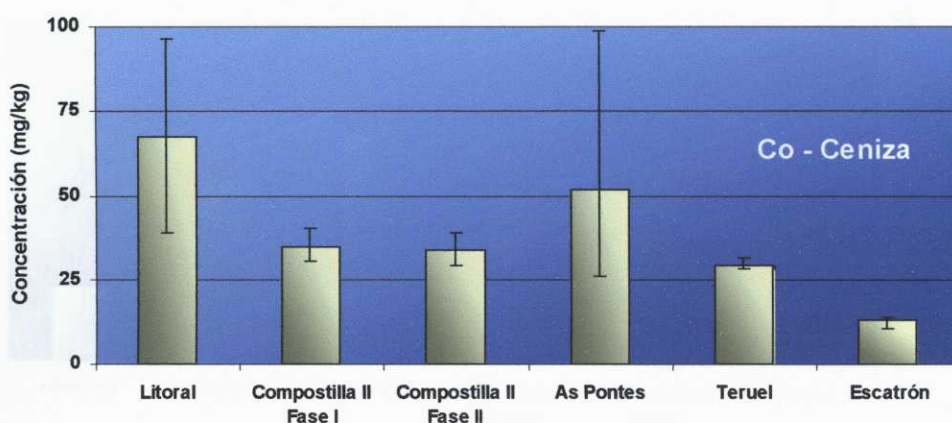
Autor	Escoria	Ceniza	Fase Gas
Aunela Tapola y col. (1998)	0.32	120	-
	1.3	95	-
Calvo Revuelta (1996)	3	78	19
Klein y col. (1975)	72 - 13	52 - 86	
Meij (1994)	4	95	1
Riepe (1993)	10	90	
Rizeq y col. (1994)	0	98	2

**5.- COBALTO (Co)**

Los niveles medios de cobalto en los carbones estudiados oscilan entre los 2 mg/kg de media de Escatrón y los 12 mg/kg de la Fase I de Compostilla II (figura 21). Clarke y Sloss (1992) presentan una media mundial de 5 mg/kg con un amplio intervalo entre 0.5 y 30 mg/kg, dentro del cual se encontrarían todas las muestras estudiadas.



**Figura 21.- Valor medio y rango de concentración del cobalto en el carbón.**



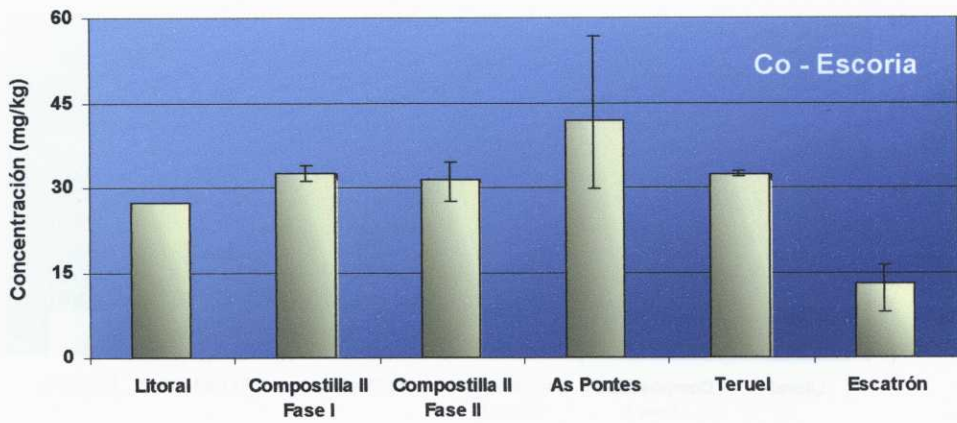
**Figura 22.- Valor medio y rango de concentración del cobalto en la ceniza.**

La valores de cobalto en la ceniza (figura 22) oscilan entre los 13 mg/kg de Escatrón, que ya presentaba el valor en el carbón más bajo, y los 68 mg/kg de Litoral. Parecidos resultados se pueden encontrar en la bibliografía [Coles y col., 1979 y Aunela Tapola y col., 1998], donde partiendo de carbones de similar concentración se encuentran valores para ceniza entre 8.9 y 53 mg/kg.

Los niveles de cobalto en la escoria (figura 23) varían entre 13 y 42 mg/kg para Escatrón y As Pontes respectivamente. Estos valores se encuentran comprendidos entre los que se pueden encontrar en la bibliografía 53 mg/kg [Aunela Tapola y col., 1998] y 7.8 mg/kg [Koelling y col., 1988] con carbones de similares concentraciones.

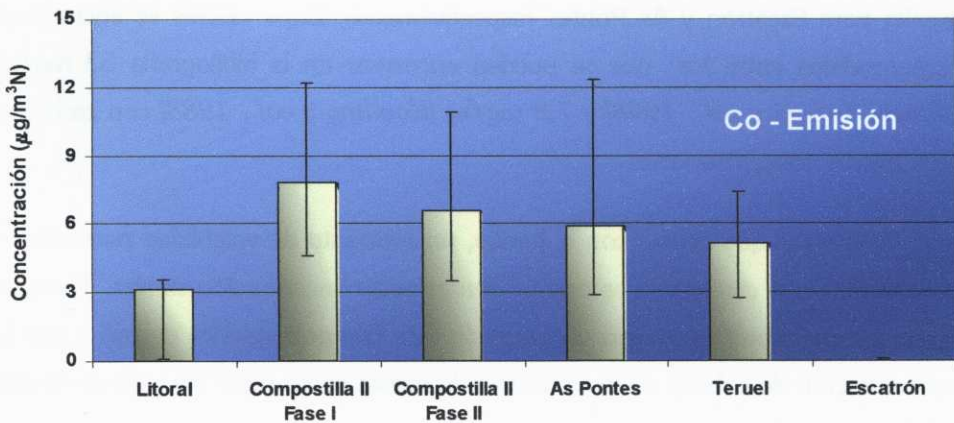
Al igual que ocurre con el berilio, un elemento de volatilidad parecida, se encuentra que la ceniza y la escoria presentan una concentración similar. Tan sólo la central de Litoral se escapa un poco de este comportamiento debido a que la concentración de cobalto en las muestras de ceniza es un poco más alta de lo que cabría esperar.





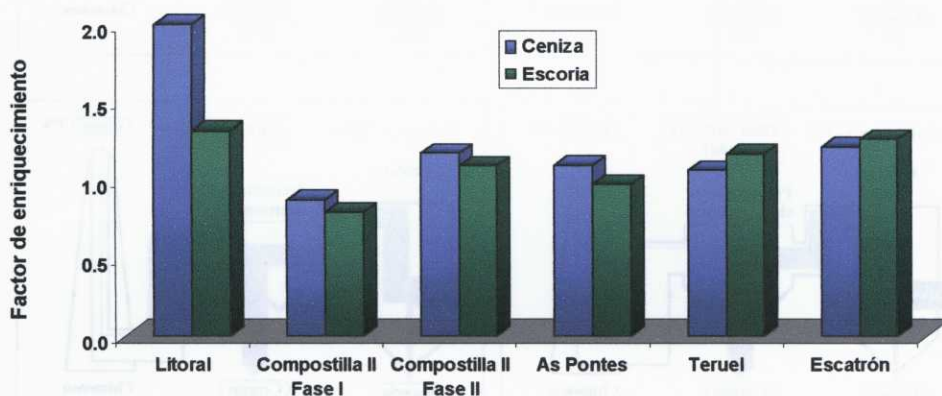
**Figura 23.- Valor medio y rango de concentración del cobalto en la escoria.**

En la figura 24 se puede comprobar que las emisiones de cobalto son bajas. En la práctica totalidad de los muestreos realizados la emisión fue inferior a los  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ . En la central térmica de Escatrón, que es la que presenta una menor concentración de cobalto en el carbón, tan sólo se han encontrado dos muestras con un valor próximo al límite de detección.



**Figura 24.- Valor medio y rango de concentración del cobalto en la emisión.**

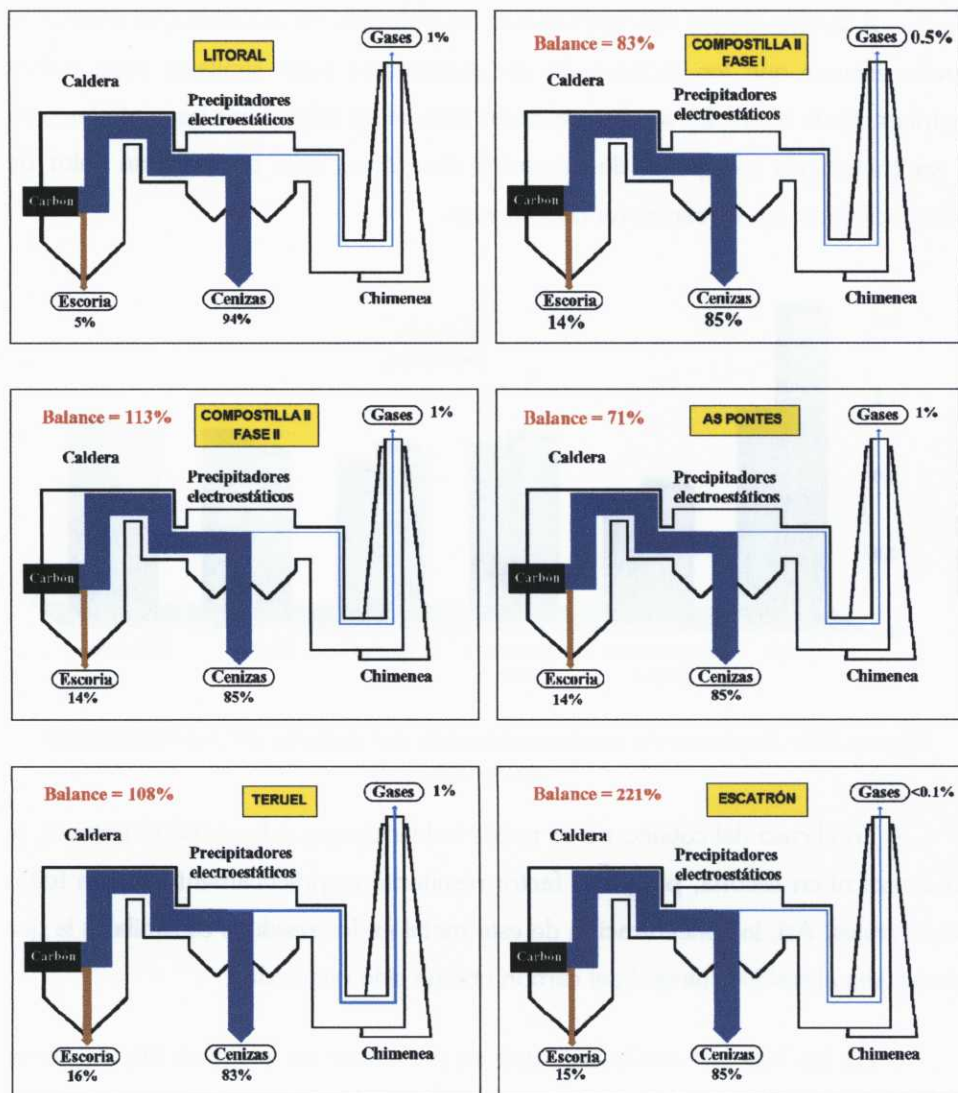
A la vista de las concentraciones encontradas en la ceniza y la escoria se puede esperar que los factores de enriquecimiento sean similares para ambas matrices. En la figura 25 se observa como ésto es así para todas las centrales, con la ya comentada excepción de la central de Litoral, que presenta un valor de enriquecimiento en la ceniza un poco mayor.



**Figura 25.- Factores de enriquecimiento del cobalto en las diferentes centrales.**

En el caso del cobalto no se puede hablar de que sufra enriquecimiento, ni en ceniza ni en escoria, porque el factor resultante es prácticamente 1 para todas las centrales. Así, la concentración de este metal en los residuos es similar a la que presentaba el residuo mineral del carbón que ha sido quemado.

En los balances realizados, que se presentan en la figura 26, se puede observar que el cobalto es uno de los elementos en los que se ha encontrado un comportamiento más homogéneo en todas las centrales. Con una volatilidad baja, se puede observar como ya en la escoria se recoge el 15% del metal, mientras que el restante es prácticamente recogido en las cenizas. La emisión, supone menos del 1% en todas las centrales estudiadas.



**Figura 26.- Balances de cobalto en las diferentes centrales.**

Al igual que sucede con el berilio, al presentar factores de enriquecimiento cercanos al 1, la distribución del elemento entre la ceniza y la escoria se ajusta porcentualmente a la distribución del resto mineral inquemado del carbón entre los dos residuos, 15% para la escoria y 85% para la ceniza. Los balances de los ajustes son bastante buenos para todas las centrales, salvo Escatrón que presenta

un valor más alto de lo deseado, pese a presentar una distribución similar a la obtenida en las otras centrales.

La distribución encontrada para el cobalto coincide con la recogida en la bibliografía (tabla IV) y es un elemento que presenta un comportamiento muy similar tanto entre las diferentes centrales, como entre los distintos muestreos realizados en una misma central.

**Tabla IV.- Distribución del cobalto en la bibliografía consultada.**

<b>Autor</b>	<b>Escoria</b>	<b>Ceniza</b>	<b>Fase Gas</b>
Aunela Tapola y col. (1998)	1.95	105	-
Calvo Revuelta (1996)	10	90	0
Klein y col. (1975)	55 - 42	43 - 59	-
Meij (1994)	8	92	0
Riepe (1993)	15	90	

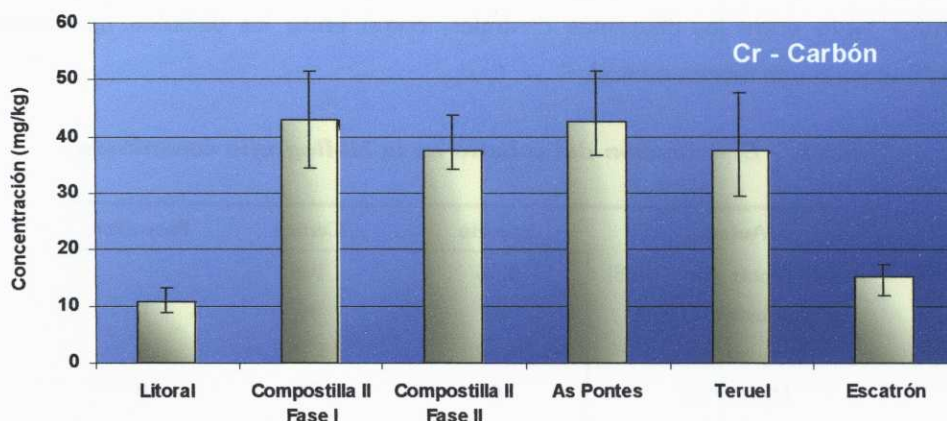
## **6.- CROMO (Cr)**

Los niveles medios de cromo en el carbón oscilan entre los 11 mg/kg de litoral y los 43 mg/kg de la Fase I de Compostilla II y de As Pontes (figura 27). Estos valores están en torno a la media presentada por Clarke y Sloss (1992) de 20 mg/kg con un rango desde 0.5 a 60 mg/kg.

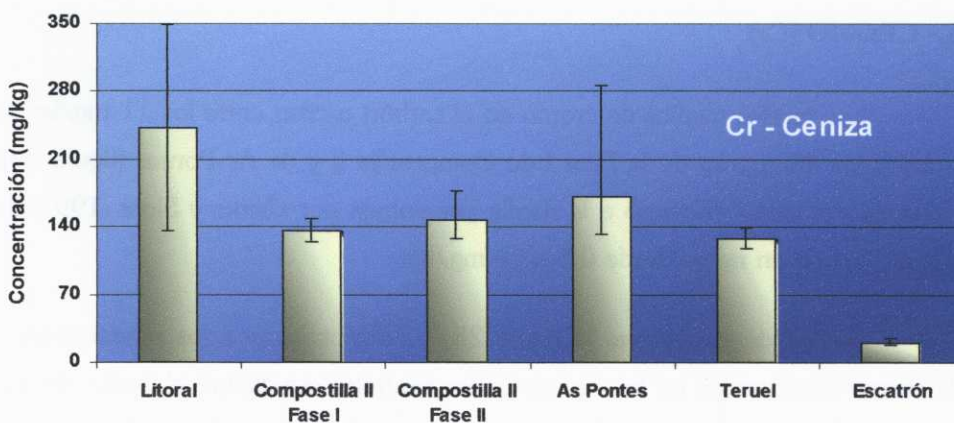
Sorprende al observar la figura 28, correspondiente a los niveles medios de cromo encontrados en las cenizas de las centrales estudiadas, el hecho de que la central de Litoral, pese a tener la menor concentración media en el carbón, es la que presenta una mayor concentración en la ceniza con 242 mg/kg. La concentración inferior la presenta Escatrón con 19.8 mg/kg, mientras que el resto presenta un comportamiento intermedio y muy similar entre sí. Pese a que el enriquecimiento de Litoral es muy superior al del resto de las centrales, en la bibliografía se encuentran casos similares: Klein y col. (1975) partiendo de un



carbón con 18 mg/kg de cromo recoge en ceniza 300 mg/kg; Smith y col. (1980) con 12 mg/kg de cromo en el carbón y 196 mg/kg en la ceniza y Maier (1990) con 19.9 mg/kg en carbón y 195 mg/kg en ceniza presentan enriquecimientos similares.



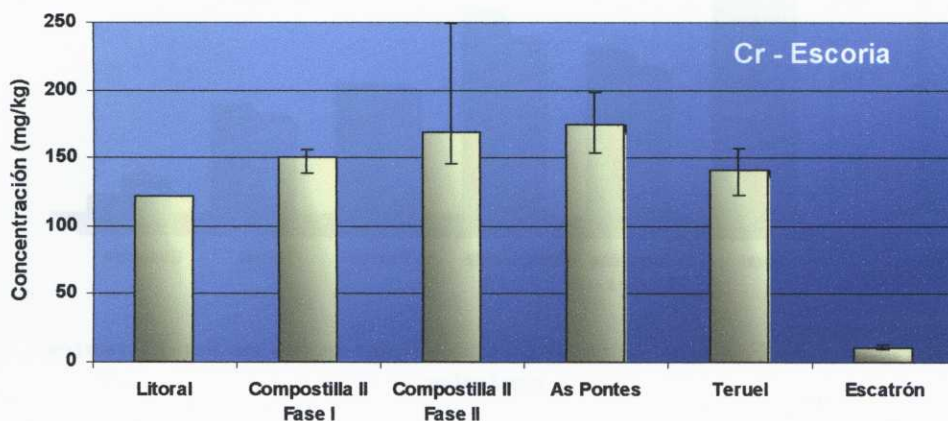
**Figura 27.- Valor medio y rango de concentración del cromo en el carbón.**



**Figura 28.- Valor medio y rango de concentración del cromo en la ceniza.**

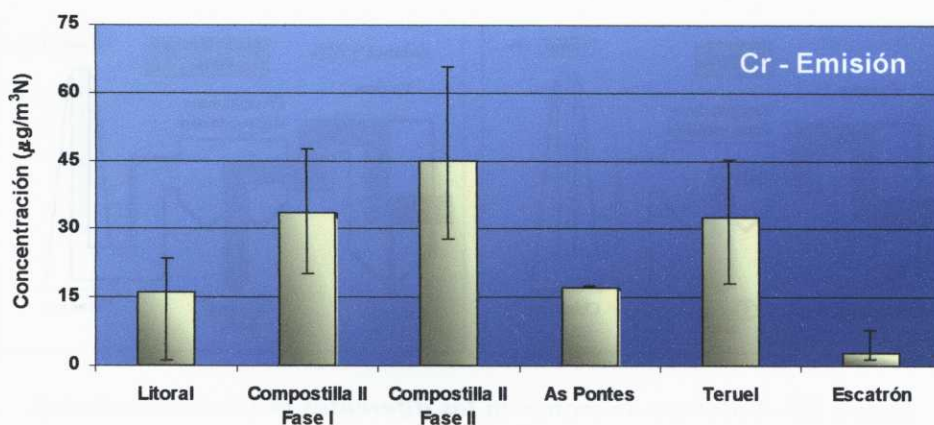
El perfil de la figura 29, en la que se presentan las concentraciones encontradas de cromo en las escorias de las diferentes centrales térmicas, se ajusta más a lo esperado en función del nivel de cromo en los carbones quemados. La

menor concentración corresponde a Escatrón con un valor medio de 10 mg/kg, mientras que es máxima la de As Pontes con 174 mg/kg.

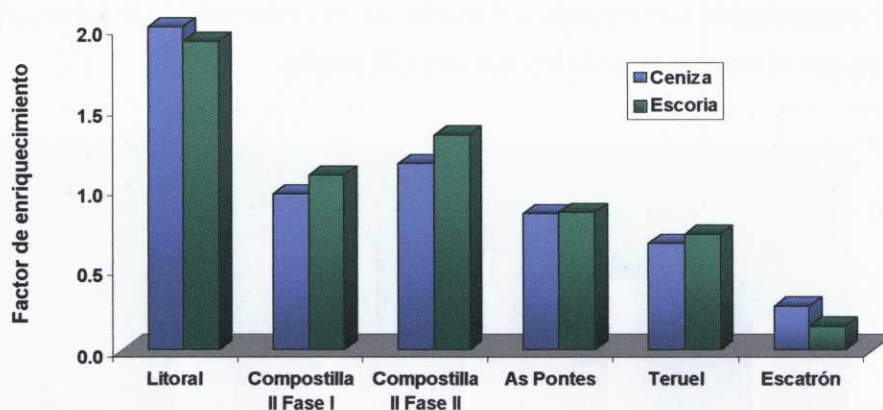


**Figura 29.- Valor medio y rango de concentración del cromo en la escoria.**

La emisión (figura 30), tal y como corresponde a un elemento poco volátil, es relativamente baja, pero al ser un elemento que aún siendo traza, presenta en el carbón una concentración apreciable, alcanza niveles fácilmente detectables salvo en el caso de Escatrón, que no llega a los  $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

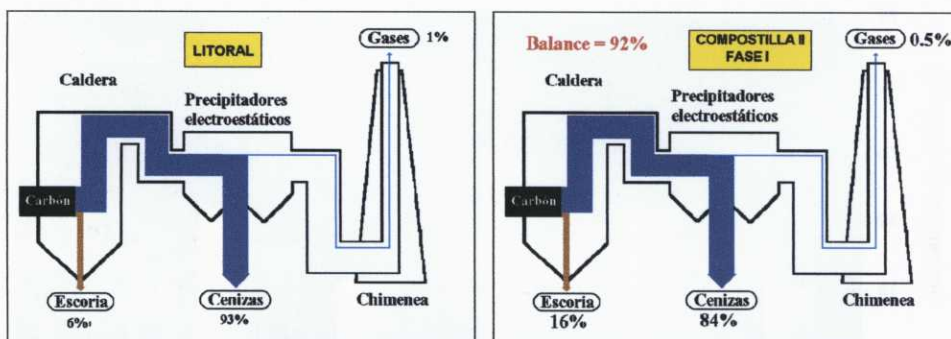


**Figura 28.- Valor medio y rango de concentración del cromo en la emisión.**

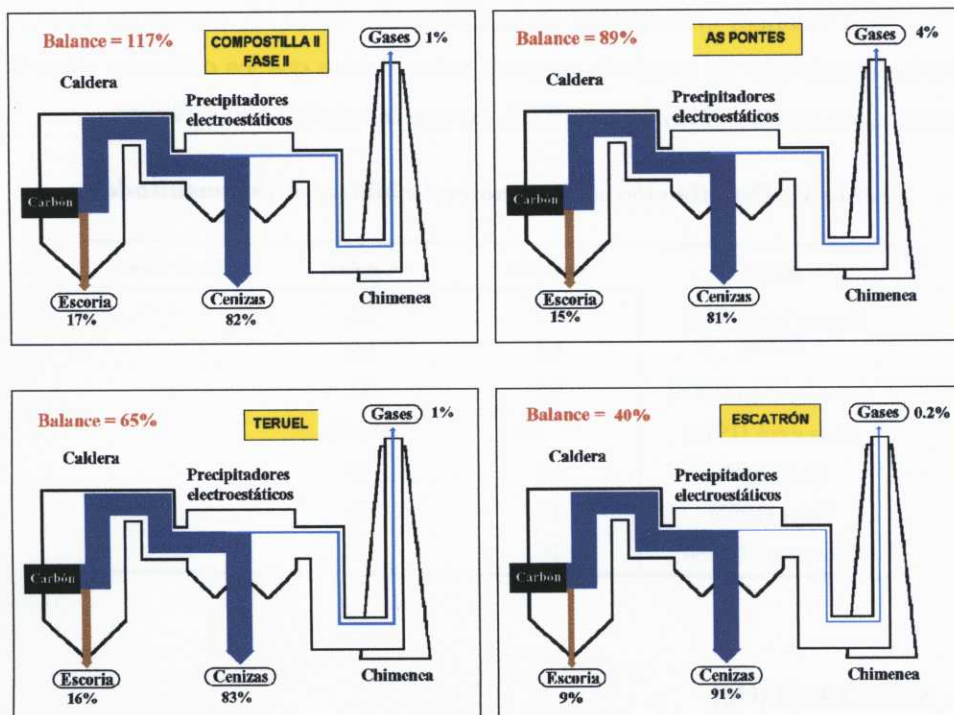


**Figura 31.- Factores de enriquecimiento del cromo en las diferentes centrales.**

Al igual que en el caso de los elementos relativamente poco volátiles (como el berilio y el cobalto), se encuentran factores de enriquecimiento bastante similares entre la ceniza y la escoria (figura 31), que presupone que el cromo mantiene en los dos residuos una concentración similar a la que presentaba en la parte mineral del carbón. Ésto se ve corroborado por los cálculos de balances realizados y presentados en la figura 32.



**Figura 32.- Balances de cromo en las diferentes centrales (continúa).**



**Figura 32.- Balances de cromo en las diferentes centrales.**

Se sigue observando la distribución del elemento en proporciones 85 - 15% entre ceniza y escoria, al igual que los otros elementos con volatilidad similar y con factores de enriquecimiento cercano al 1.

Sorprende un poco el porcentaje de emisión de la central de As Pontes (4%), ya que en un elemento de baja volatilidad como es el cromo, se esperan mejores retenciones, bien en la escoria o bien en la ceniza. Sin embargo este resultado coincide con el informe realizado por Calvo Revuelta (1996), que presenta un valor de emisión para esta misma central del 5%. Ésto tal vez sea debido a una cierta asociación orgánica que presenta en ocasiones el cromo, lo que le confiere una mayor volatilidad de la que le corresponde.

Los ajustes de los balances son buenos, salvo en el caso de Escatrón, donde se obtiene un balance del 40%.



Los balances encontrados en la bibliografía (tabla V), presentan algunos valores de retención en la escoria un poco más elevados que los obtenidos en esta memoria, en especial Klein y col. (1975), aunque la mayoría son similares.

**Tabla V.- Distribución del cromo en la bibliografía consultada.**

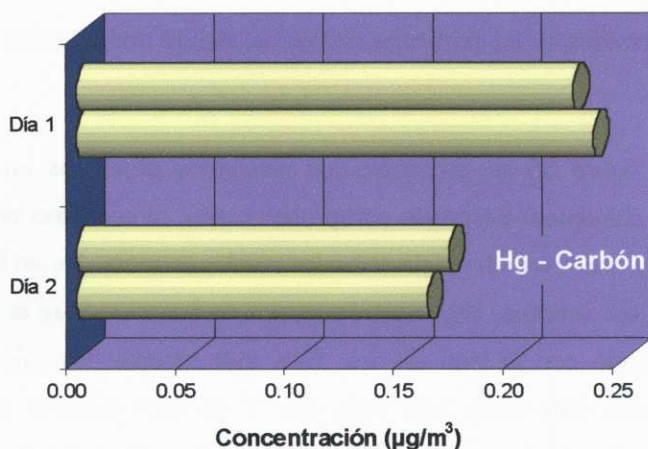
Autor	Escoria	Ceniza	Fase Gas
Aunela Tapola y col. (1998)	9.7	91	-
	59	78	-
Calvo Revuelta (1996)	24	71	5
Klein y col. (1975)	77 - 50	51 - 85	-
Meij (1994)	24	76	-
Riepe (1993)	10	95	-
Rizeq y col. (1994)	10	90	0

## 7.- MERCURIO (Hg)

Tal y como se ha indicado en el capítulo III el método de muestreo planteado inicialmente para el mercurio no ofreció los resultados esperados, con un mal ajuste en el cálculo de los balances (alrededor del 10%). En el año 2000 se dispuso de la posibilidad de realizar nuevos muestreos en la central de As Pontes, y en esta ocasión se empleó el método nº29 de la EPA (1995).

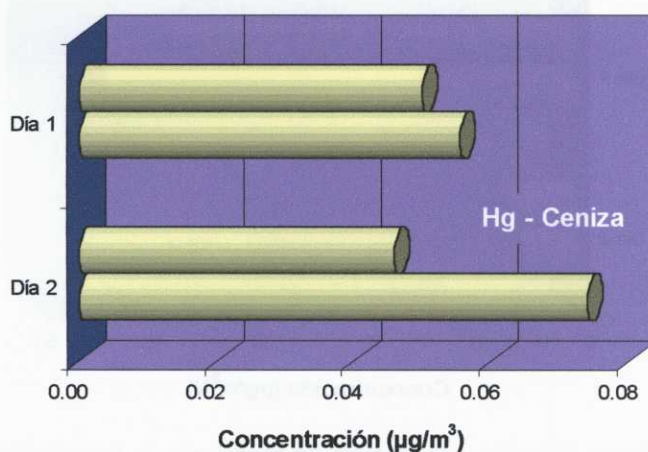
Para comprobar la validez del método de muestreo, se realizaron cuatro muestreos en dos días (dos muestreos cada día con un mes de diferencia entre ambos). Al mismo tiempo que se realizaba el muestreo isocinético según el método nº29 de la EPA, cada día se realizó un muestreo empleando los tubos con lana de oro, con el fin de comparar los resultados obtenidos por ambos métodos.

En la figura 33 se pueden observar los niveles de mercurio en el carbón recogido los dos días de muestreo. La concentración, cercana a los 0.2 mg/kg ambos días, se puede considerar normal, ya que la concentración media en el carbón es de 0.1 mg/kg, con un rango habitual entre 0.02 y 1 mg/kg.



**Figura 33.- Concentración de mercurio en el carbón empleado en la central térmica de As Pontes.**

En la ceniza, también se observa un resultado similar entre los dos días, presentando todas las muestras una concentración de mercurio muy baja, inferior a 0.1 mg/kg, tal y como se puede observar en la figura 34.

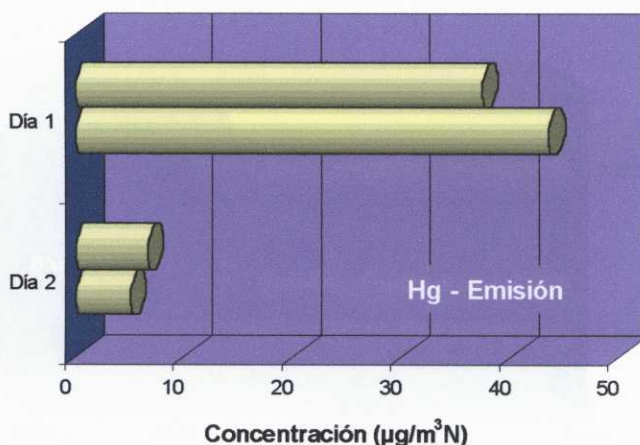


**Figura 34.- Concentración de mercurio en la ceniza recogida en la central térmica de As Pontes**

En las muestras de escoria recogidas en los cuatro muestreos realizados, no se encontró ninguna que presentase una concentración superior a los límites de detección. Este comportamiento es habitual en los elementos muy volátiles, que

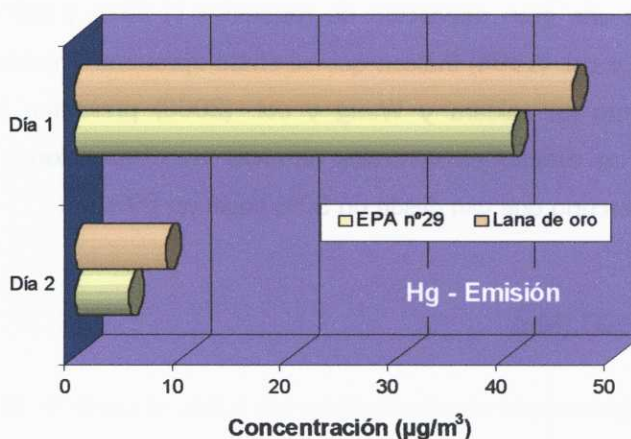
apenas son retenidos en las partículas recogidas, siendo emitidos por chimenea en mayor medida.

En la figura 35 se presentan los resultados obtenidos en el muestreo isocinético en chimenea. Se puede comprobar como, al contrario que en el caso del carbón, hay una gran diferencia entre los niveles encontrados en los muestreos realizados en días distintos. Un resultado similar en la emisión, se encuentra en el muestreo realizado con la lana de oro. Con este sistema tan sólo se pudieron llevar a cabo dos muestreos, uno cada día. Y en ellos también se aprecia, la notable diferencia existente en las concentraciones de mercurio (figura 36). También se puede observar que la concentración obtenida por este método es un poco superior a los resultados obtenidos con el método EPA, aunque el resultado del método EPA se expresa en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ , mientras que los resultados del método de muestreo de la lana de oro no están normalizados.



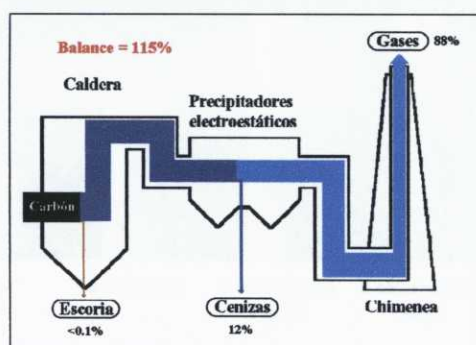
**Figura 35.- Concentración de mercurio en la emisión de la central térmica de As Pontes.**

No se ha encontrado una explicación que aclare la diferencia encontrada, aunque tras dos días de muestreo, no se pueden extraer conclusiones definitivas. Actualmente, se sigue estudiando la emisión de mercurio en el Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña y se espera que tras la realización de nuevos muestreos se pueda caracterizar el comportamiento de este elemento.



**Figura 36.- Comparación entre los dos métodos de muestreo de mercurio en chimenea.**

En la figura 37 se puede observar como en la distribución de este elemento destaca especialmente la emisión en fase gas con un 88%.



**Figura 37.- Balance para el mercurio en la central térmica de As Pontes.**

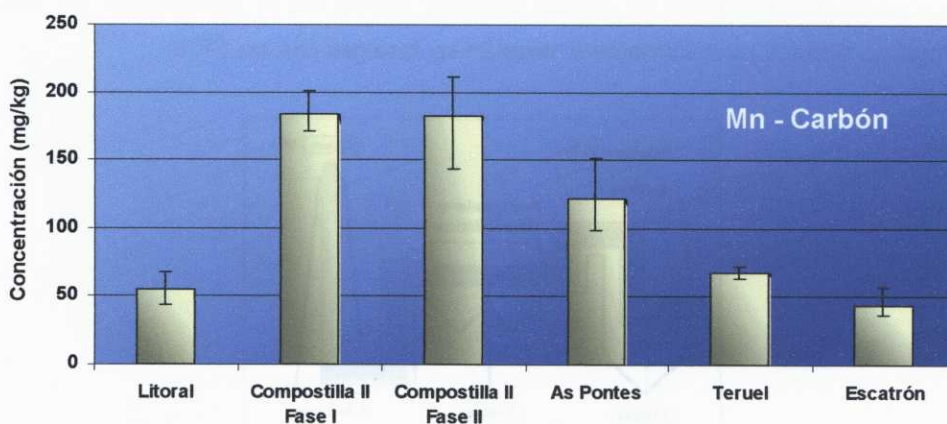
En la bibliografía se encuentran normalmente resultados similares: En Klein y col. (1975) el mercurio presenta una emisión del 94%; Maier (1990) presenta resultados de una central térmica alemana que quemando lignito tan sólo emitía el 44% del mercurio, quedando el 50% en las cenizas; Meij (1991) presenta un estudio realizado en centrales térmicas holandesas con una emisión media del



42%, pero con una gran desviación de resultados (1-98%) y mal ajuste de los balances; Rizeq y col. (1994) indican que se emite aproximadamente el 100% del mercurio presente en caldera y Wang y col. (2000) presentan los resultados obtenidos tras un estudio en centrales térmicas en China, donde se observan emisiones de mercurio que van desde un 50% hasta un 90%.

## 8.- MANGANESO (Mn)

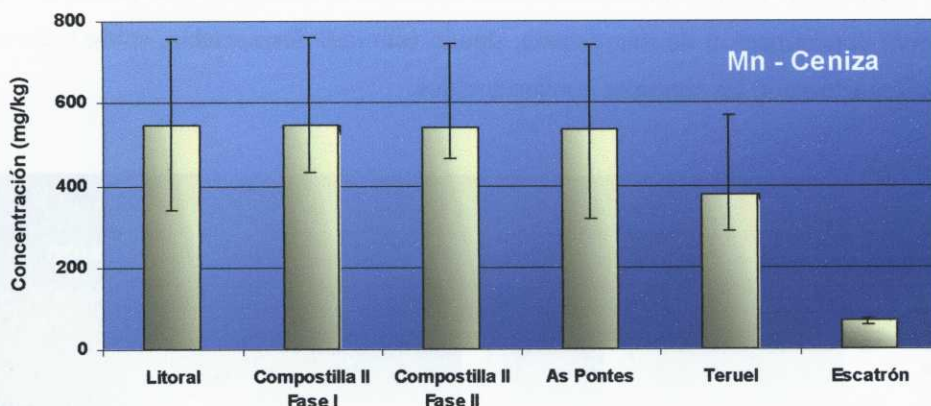
El manganeso aún siendo un elemento traza, se presenta en el carbón en elevadas concentraciones, oscilando en las muestras estudiadas entre los 44 mg/kg de Escatrón y los 184 mg/kg de las Fases I y II de Compostilla II (figura 38). En el informe de Clarke y Sloss (1992) se presenta una media mundial de 70 mg/kg, con valores comprendidos entre 5 y 300 mg/kg.



**Figura 38.- Valor medio y rango de concentración del manganeso en el carbón.**

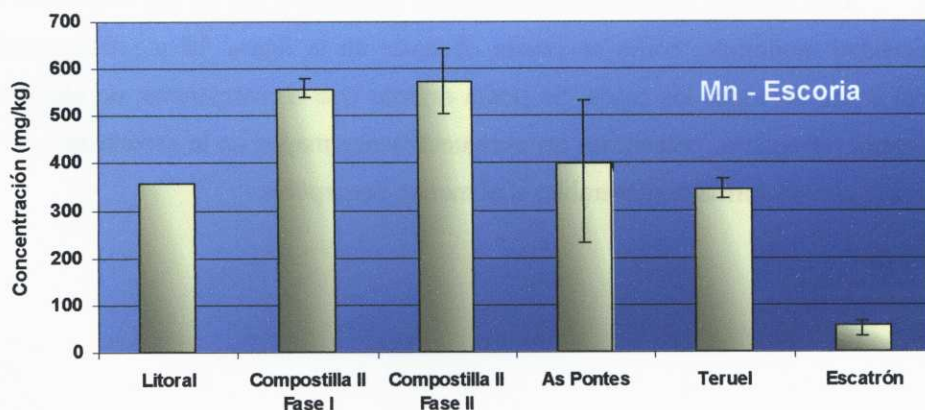
En la ceniza (figura 39), Escatrón presenta la menor concentración con tan sólo 70 mg/kg, mientras que el resto de las centrales presentan concentraciones muy por encima y similares entre sí (alrededor de 500 mg/kg), siendo la central de Litoral con casi 550 mg/kg la que presenta una mayor concentración, pese a que en el carbón presenta un nivel moderado. Coles y col.,

(1979) presentan un resultado similar al de Litoral, ya que en una central térmica, empleando un carbón con 60 mg/kg de manganeso recoge cenizas hasta con 309 mg/kg.



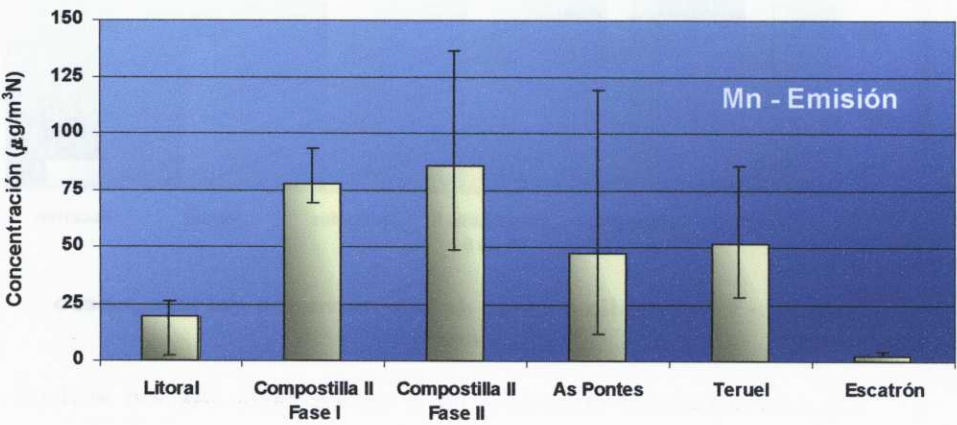
**Figura 39.- Valor medio y rango de concentración del manganeso en la ceniza.**

Las concentraciones observadas en la escoria (figura 40) son similares a las de la ceniza. Escatrón sigue siendo la central que presenta los valores más bajos. El resto, oscilan entre los 345 mg/kg de Teruel y los 573 mg/kg de la Fase II de Compostilla II.



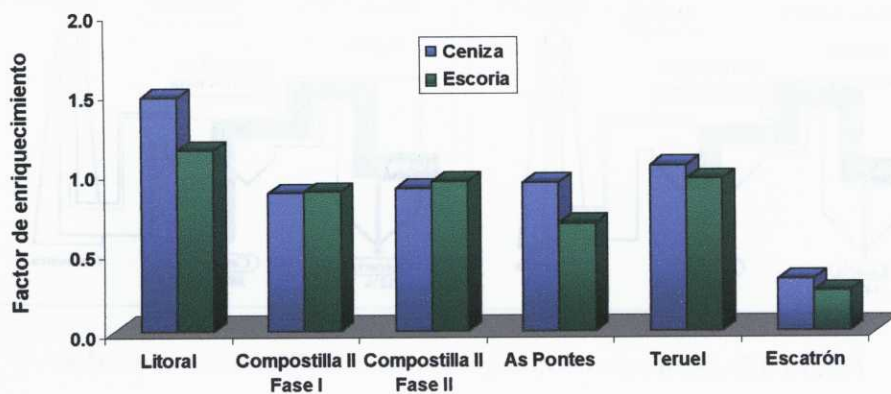
**Figura 40.- Valor medio y rango de concentración del manganeso en la escoria.**

La emisión es moderada, aunque proporcionalmente a la concentración que presenta en el carbón, se puede considerar como baja (figura 41). Según Clarke y Sloss (1992) es el elemento menos volátil de los estudiados, de ahí que no sorprendan los resultados obtenidos. Escatrón es la central que presenta una menor concentración de manganeso, siendo ésta casi despreciable, sobre todo en comparación con las centrales convencionales.

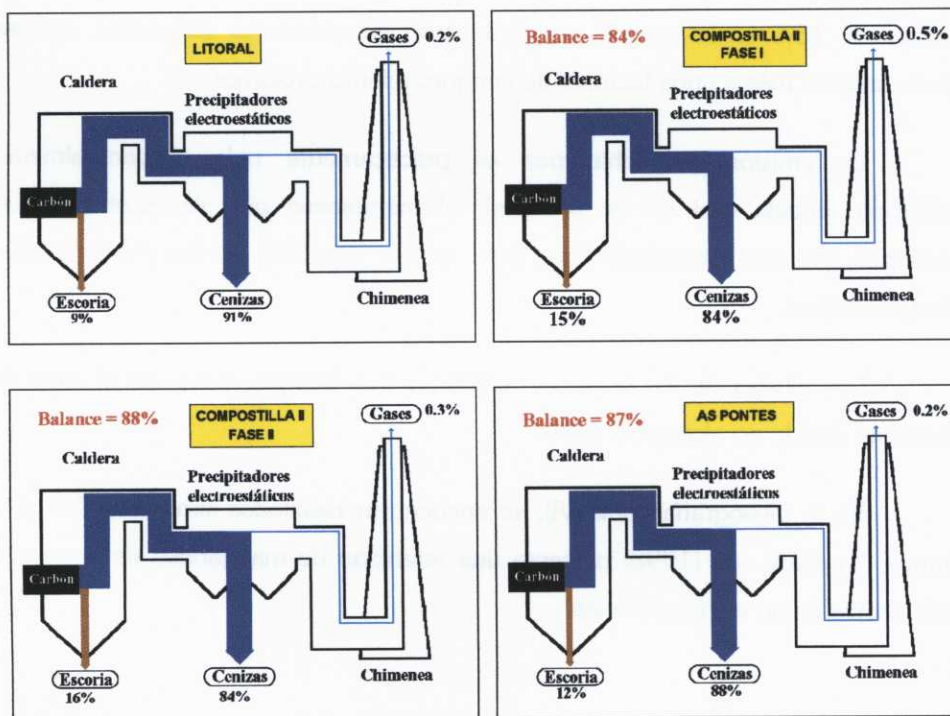


**Figura 41.- Valor medio y rango de concentración del manganeso en la emisión.**

Los factores de enriquecimiento son similares a los de los elementos de volatilidad moderada, como se puede observar en la figura 42 y prácticamente igual a uno en todos los casos. Se podía esperar que el manganeso, un elemento bastante refractario, presentase un enriquecimiento mayor en la escoria que en la ceniza, sino de forma considerable, si al menos perceptible.

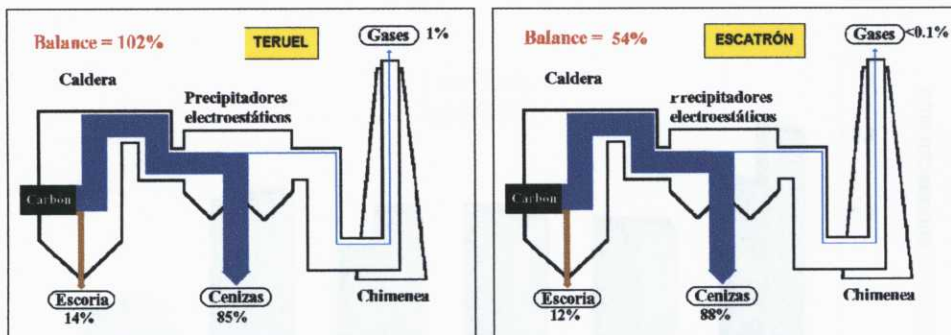


**Figura 42.- Factores de enriquecimiento del manganeso en las diferentes centrales.**



**Figura 43.- Balances de manganeso en las diferentes centrales (continúa).**





**Figura 43.- Balances de manganeso en las diferentes centrales.**

El claro carácter litófilo del manganeso, hace que se asocie con facilidad a partículas grandes que se aglomeran fácilmente, por lo que se recoge en gran cantidad en la escoria. En todas las centrales (figura 43) se observa la retención cercana al 15% en la escoria, ya comentado en anteriores elementos, que se ajusta una vez más a unos factores de enriquecimiento próximos a 1.

La emisión por chimenea es prácticamente nula porcentualmente hablando, debida casi en su totalidad, al manganeso que se escapa en las partículas que son demasiado finas para quedar retenidas en los precipitadores electrostáticos.

Los ajustes de los balances realizados son buenos, salvo en el caso de Escatrón, donde no alcanza el 60%.

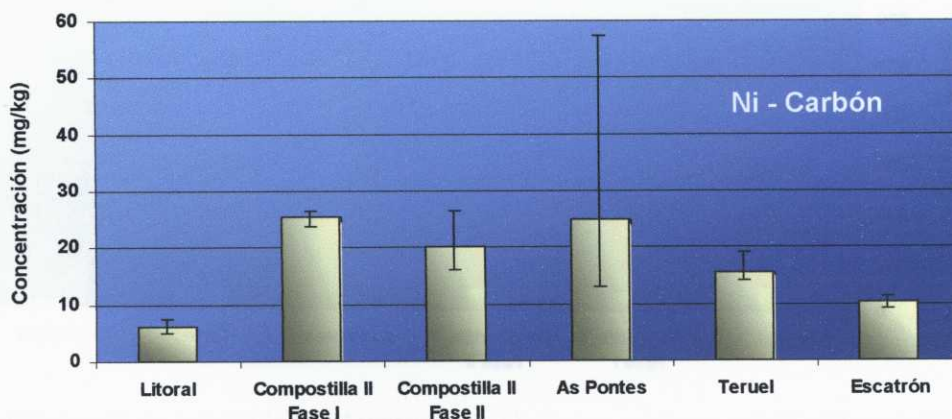
En la bibliografía (tabla VI), se encuentran resultados similares. Tan sólo Aunela Tapola y col. (1998) presenta una retención de manganeso en la escoria más propia de un elemento volátil.

**Tabla VI.- Distribución del manganeso en la bibliografía consultada.**

Autor	Escoria	Ceniza	Fase Gas
Aunela Tapola y col. (1998)	3.2	117	-
	11.6	84	-
Calvo Revuelta (1996)	10	85	5
Klein y col. (1975)	85 - 27	50 - 44	-
Meij (1994)	12	88	0

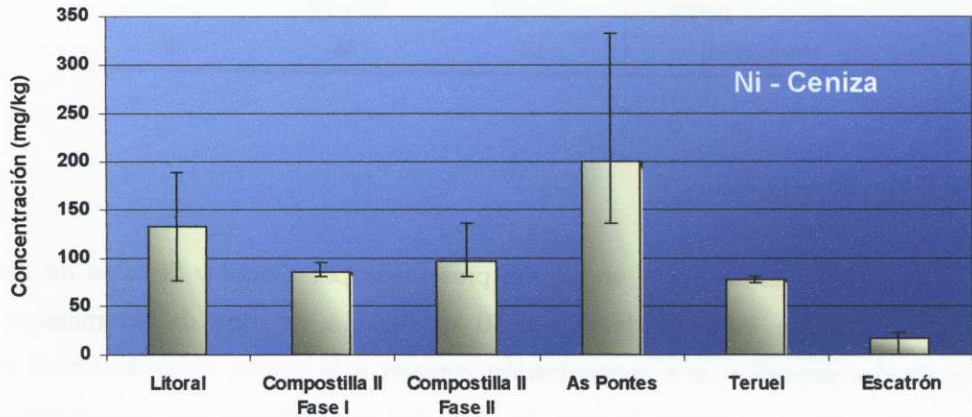
## 9.- NÍQUEL (Ni)

La media de níquel en carbón presentada por Clarke y Sloss es de 20 mg/kg, con un intervalo de 0.5 a 50 mg/kg. La mayoría de las muestras analizadas presentan una concentración cercana a la media, tan sólo Litoral y Escatrón están por debajo de ésta. En la central de As Pontes nos encontramos con una muestra que se escapa del comportamiento normal con 57 mg/kg, lo que provoca, tal y como se puede observar en la figura 44 que se incremente un poco el valor medio.

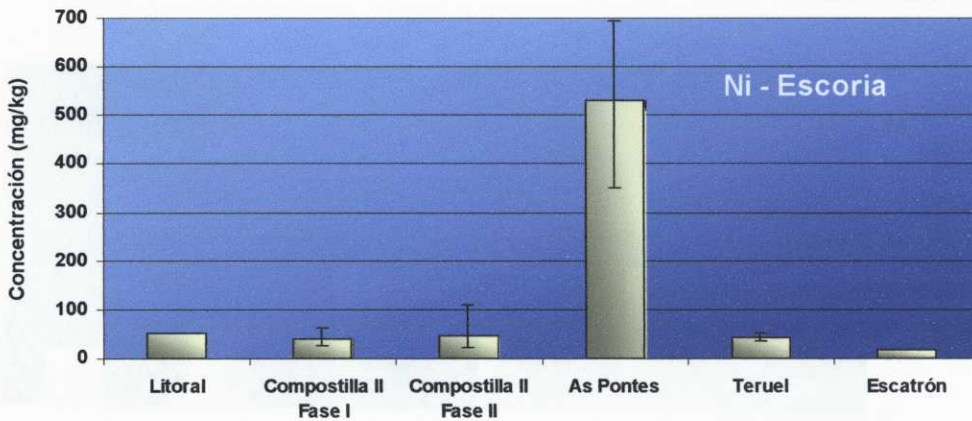
**Figura 44.- Valor medio y rango de concentración del níquel en el carbón.**

El níquel aparece en la ceniza (figura 45) de las diferentes centrales con una concentración muy variable, desde los 16 mg/kg de Escatrón hasta los 200

mg/kg de As Pontes. En la escoria (figura 46) esta central destaca en gran manera sobre el resto con una concentración media de níquel de 529 mg/kg, diez veces mayor que las demás. Escatrón al igual que en la ceniza presenta la menor concentración con 15 mg/kg.



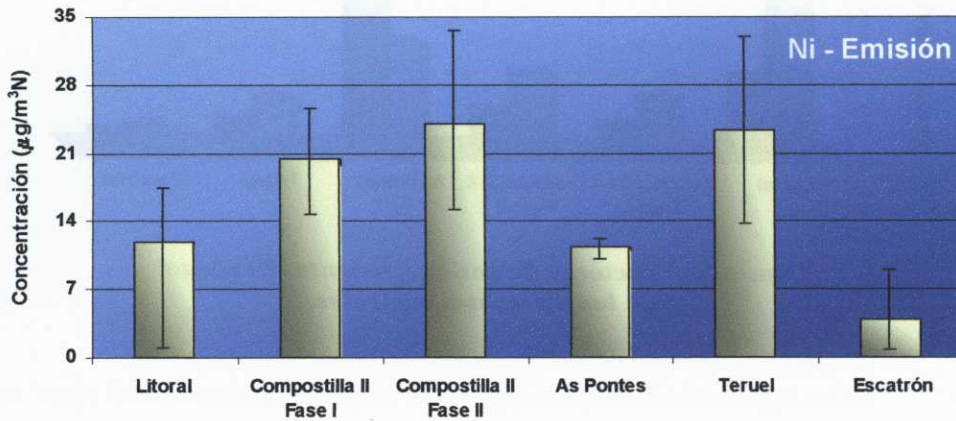
**Figura 45.- Valor medio y rango de concentración del níquel en la ceniza.**



**Figura 46.- Valor medio y rango de concentración del níquel en la escoria.**

En la figura 47, se puede observar como la emisión de la central de As Pontes es inferior a la del resto de las centrales, con la excepción de Escatrón, pese a tener la mayor concentración de níquel en el carbón. Ésto, junto con los

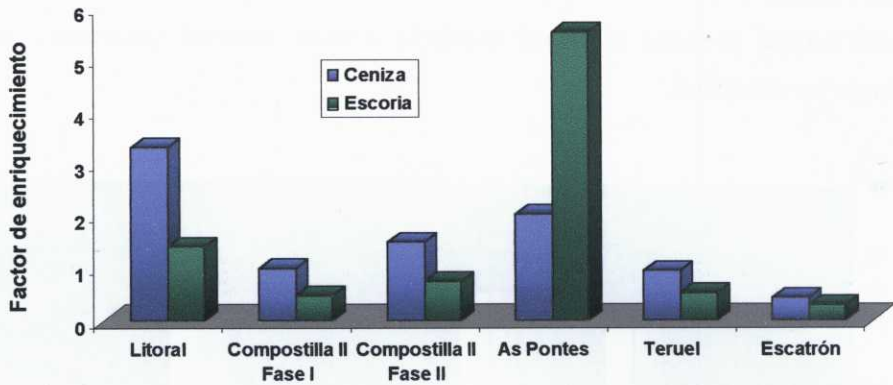
elevados niveles encontrados en la escoria, puede indicar que el carbón quemado en esta central presenta el níquel asociado a algún mineral refractario, que disminuye su volatilidad.



**Figura 47.- Valor medio y rango de concentración del níquel en la emisión.**

Teniendo en cuenta la volatilidad del níquel, se podía esperar que tuviese un comportamiento similar al berilio, cobalto o cromo, donde la ceniza y la escoria presentan factores de enriquecimiento similares y cercanos al 1. Sin embargo se puede observar en la figura 48, como el comportamiento es mucho más irregular y depende en gran medida de la central estudiada, sin presentar ninguna pauta común. Destaca el comportamiento de la escoria en la central de As Pontes, anteriormente ya se había comentado que presentaba unos niveles muy altos, lo que provoca que aparezca con un factor de enriquecimiento superior a 5.





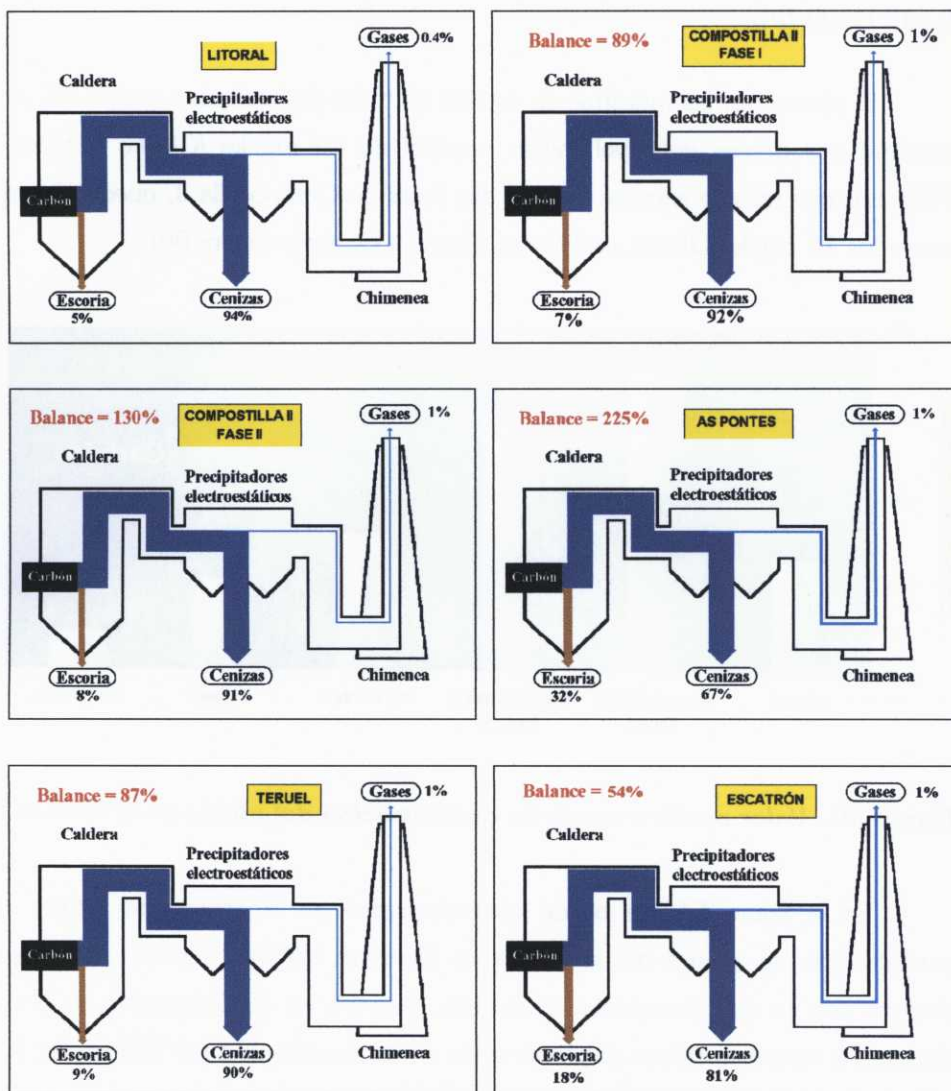
**Figura 48.- Factores de enriquecimiento del níquel en las diferentes centrales.**

En las figuras de los balances (figura 49) se puede observar que el níquel es retenido de manera moderada en la escoria en las dos fases de Compostilla II y en Teruel, mientras que es más notable en Escatrón y en As Pontes, donde presenta una retención del 32%.

Pese a ser una retención elevada, Calvo Revuelta (1996) y Klein y col. (1975) encuentran resultados similares e incluso Aunela Tapola y col. (1998) observan una retención en las escorias del doble que en las cenizas en una de las centrales que estudia (tabla VII).

**Tabla VII.- Distribución del níquel en la bibliografía consultada.**

Autor	Escoria	Ceniza	Fase Gas
Aunela Tapola y col. (1998)	8.43	107	-
	69	57	-
Calvo Revuelta (1996)	25	75	0
Klein y col. (1975)	30	70	-
Meij (1994)	10	90	0
Riepe (1993)	5	95	
Rizeq y col. (1994)	10	90	0



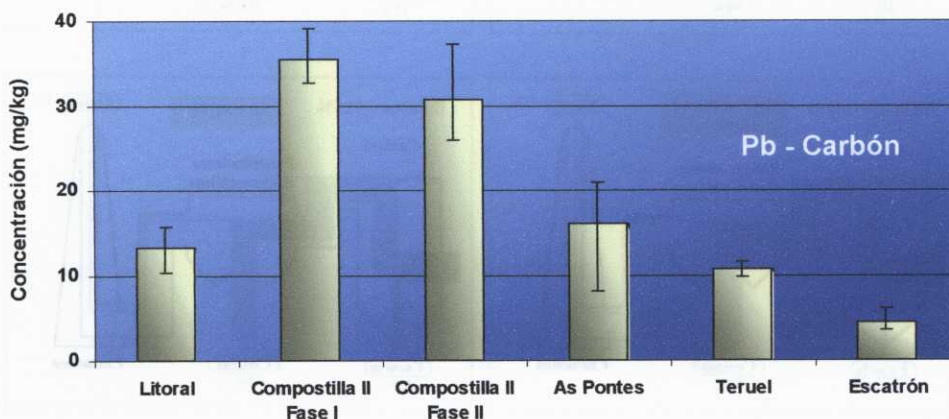
**Figura 49.- Balances de níquel en las diferentes centrales.**

La emisión en todas las centrales es baja entre el 1 y el 2% y en la ceniza se retiene como siempre la mayor parte del metal.

Los ajustes de los balances son en general buenos, aunque en As Pontes da un poco alto, mientras que en Escatrón por el contrario el ajuste es un poco menor del 60%.

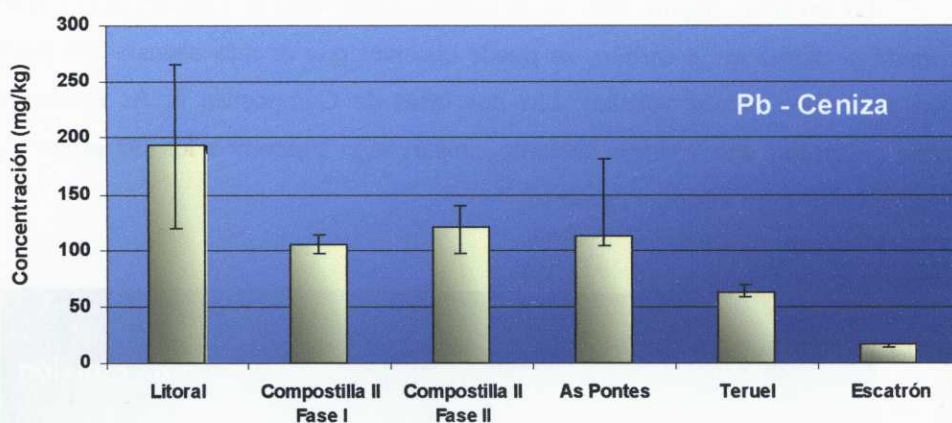
## 10.- PLOMO (Pb)

El plomo, en las muestras de carbón de todas las centrales estudiadas, se encuentra por debajo del nivel medio mundial de 40 mg/kg [Clarke y Sloss, 1992]. Las que más se acercan son las dos fases de Compostilla II, quedando en torno a los 10 mg/kg Litoral, As Pontes, Teruel y Escatrón (figura 50).



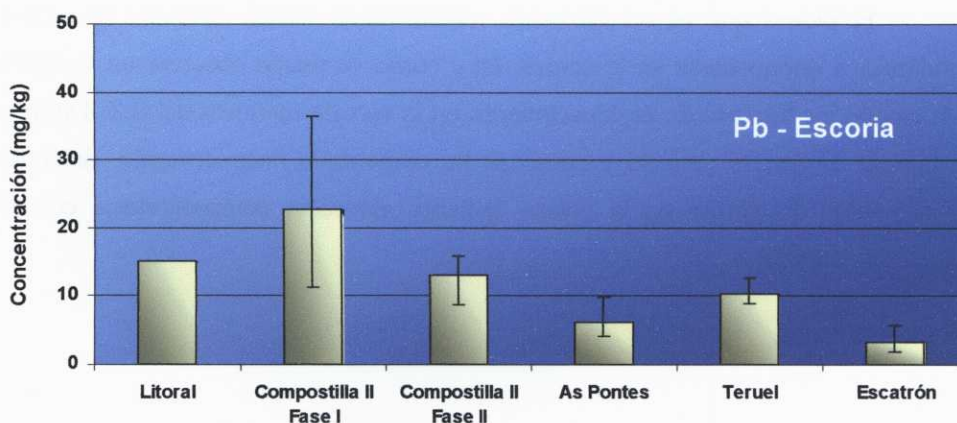
**Figura 50.- Valor medio y rango de concentración del plomo en el carbón.**

En la figura 51, se puede observar como en la central de Litoral la concentración de plomo en la ceniza es bastante elevada, sobre todo si se compara con la que presentaba el carbón. Aunque en la bibliografía se hace referencia a concentraciones de plomo en la ceniza superiores a los 193 mg/kg de media que presenta Litoral, siempre es partiendo de un carbón en el que se encontraban mayores niveles de plomo. El resto de las centrales presentan valores máximos en torno a los 100 mg/kg.



**Figura 51.- Valor medio y rango de concentración del plomo en la ceniza.**

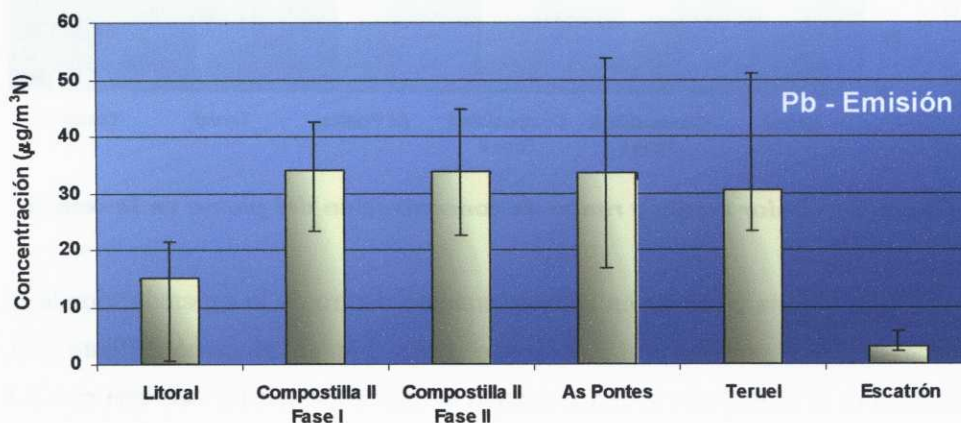
La escoria presenta un comportamiento dentro de lo esperado, donde se puede observar prácticamente el mismo perfil que en el carbón (figura 52). Escatrón es la central con la concentración de plomo en escoria más baja con 3.1 mg/kg mientras que la Fase I de Compostilla presenta la mayor media con 23 mg/kg.



**Figura 52.- Valor medio y rango de concentración del plomo en la escoria.**

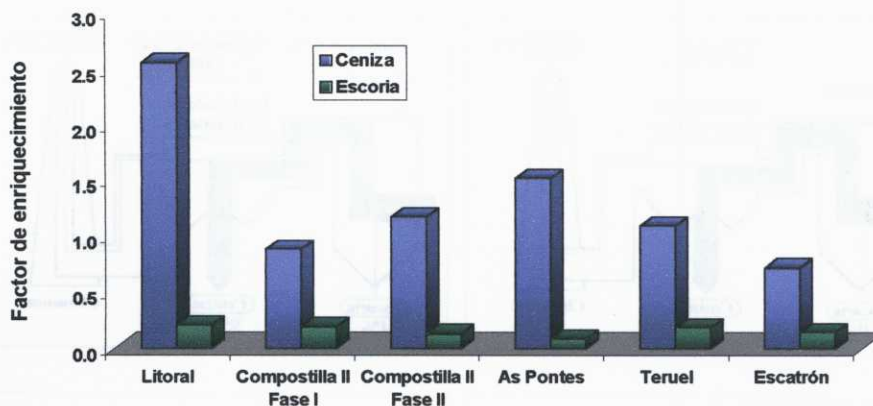


La emisión (figura 53), si la comparamos con la concentración que presenta el plomo en el carbón, se puede observar que es más elevada que para otros elementos menos volátiles. Las dos fases de Compostilla II, As Pontes y Teruel presentan una emisión bastante similar, algo superior a los 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ , siendo inferior para Litoral y Escatrón.



**Figura 53.- Valor medio y rango de concentración del plomo en la emisión.**

El plomo que es un elemento relativamente volátil, presenta una clara tendencia a enriquecerse en la ceniza, tal y como se puede observar en la figura 54, siendo los factores de enriquecimiento en la escoria menores del 0.2. Destaca la central de Litoral, que tal y como se ha comentado anteriormente, presenta unos niveles de plomo en la ceniza bastante elevados, comparándolos con el carbón de partida.



**Figura 54.- Factores de enriquecimiento del plomo en las diferentes centrales.**

Al realizar los balances, se observa como el plomo presenta un comportamiento muy similar en todas las centrales estudiadas (figura 55). Su carácter litófilo, con clara tendencia a la asociación con partículas finas, hace que se recoja prácticamente en su totalidad en las cenizas, con porcentajes superiores al 95% en todos los casos. Mientras, la retención del plomo en la escoria y su emisión son muy bajas. El ajuste de los balances es bueno para todas las centrales entre el 77% de la Fase I de Compostilla II y el 136% de As Pontes.

En la bibliografía consultada (tabla VIII), se encuentran resultados similares, en los que el plomo es retenido en la ceniza en un porcentaje muy alto. Tal vez Riepe (1993) con una retención en la escoria del 10% y Calvo Revuelta (1996) con una emisión del 13% son los que más se aparten del comportamiento general.

**Tabla VIII.- Distribución del plomo en la bibliografía consultada.**

Autor	Escoria	Ceniza	Fase Gas
Aunela Tapola y col. (1998)	0.7	125	-
	3.6	114	-
Calvo Revuelta (1996)	4	83	13
Klein y col. (1975)	6.52 - 6.9	85 - 82	-
Meij (1994)	7	93	0
Riepe (1993)	10	100	
Rizeq y col. (1994)	0	98	2

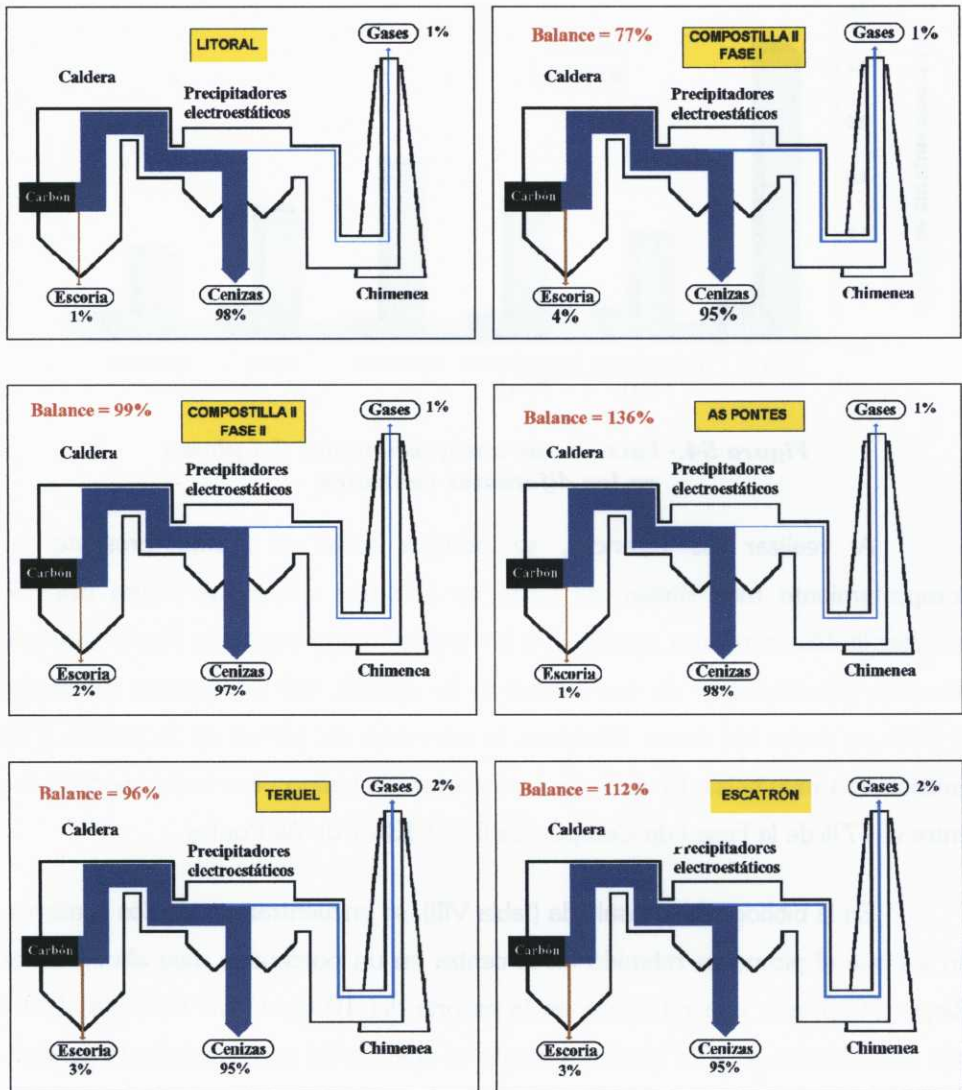
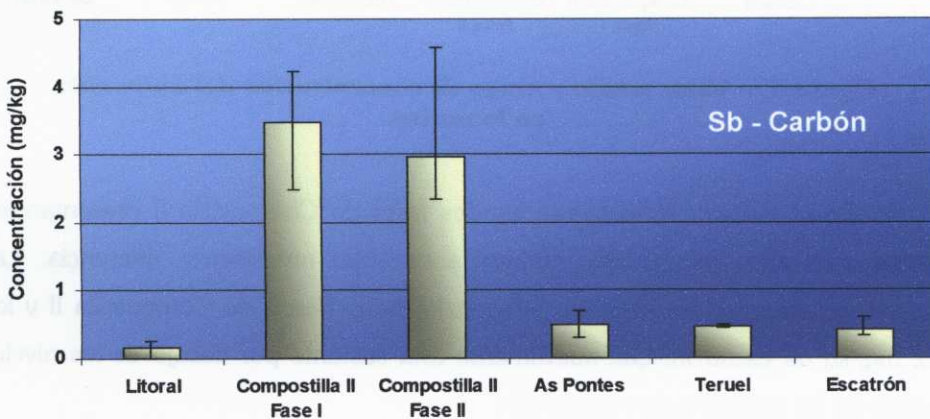


Figura 55.- Balances de plomo en las diferentes centrales.

## 11.- ANTIMONIO (Sb)

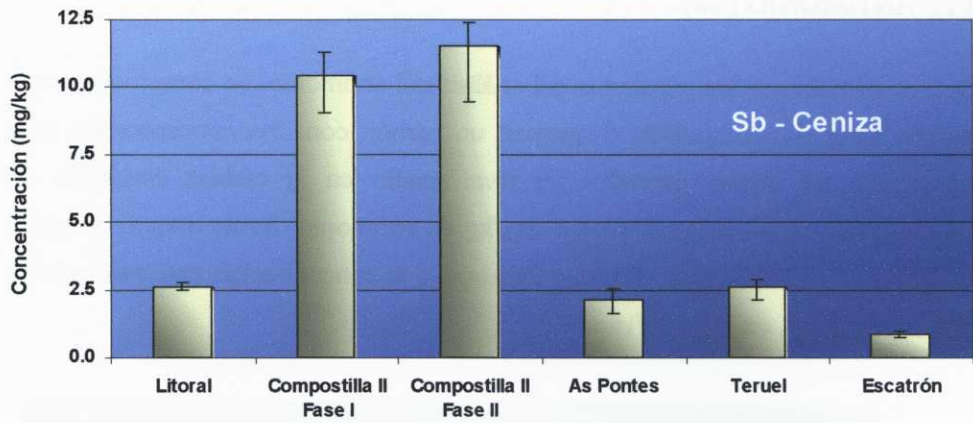
Al observar los resultados del análisis del antimonio, se comprueba como las dos fases de Compostilla II queman un carbón con una concentración muy superior a las demás centrales. El nivel medio en el carbón empleado en Compostilla II está en torno a los 3 mg/kg de antimonio, frente a los 0.3 mg/kg que promedian As Pontes, Teruel y Escatrón y la concentración casi despreciable que se encuentra en Litoral (figura 56).



**Figura 56.- Valor medio y rango de concentración del antimonio en el carbón.**

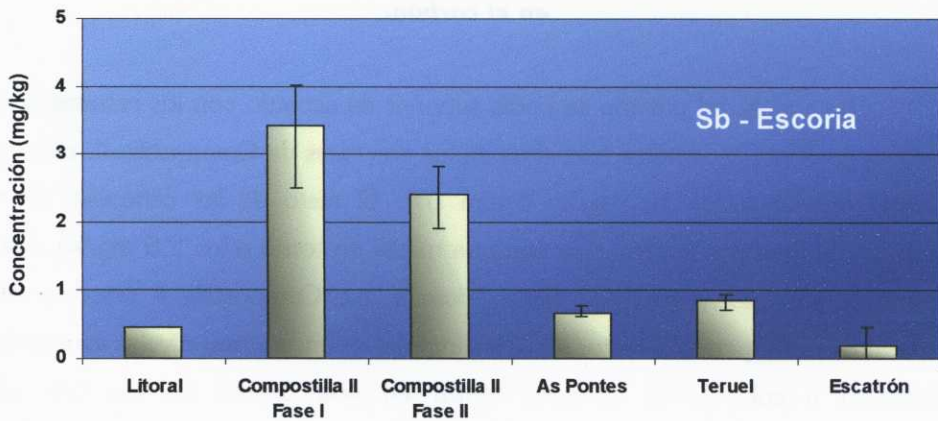
La ceniza, tal y como se podía suponer de acuerdo con los resultados del carbón, presenta los niveles más altos en las dos fases de Compostilla II, con una media superior a los 10 mg/kg (figura 57). El resto de las centrales, distan bastante de esas concentraciones con una media en torno a los 2.5 mg/kg, salvo Escatrón con valores aún más bajos. Pese a que Compostilla II presenta una concentración superior al resto, en la bibliografía se encuentran niveles superiores: Kaakinen y col. (1975) recogen ceniza en una central térmica con una concentración de 18 mg/kg y Klein y col. (1975) con 12 mg/kg, a pesar de emplear un carbón con tan sólo 0.5 mg/kg.





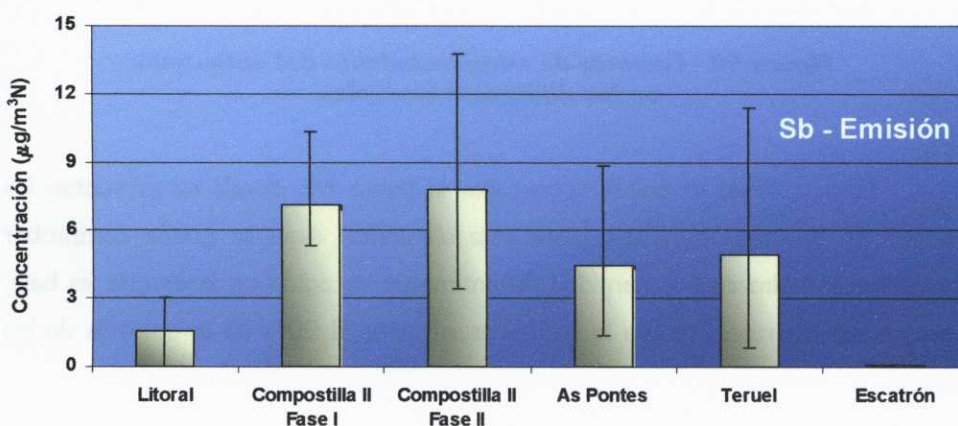
**Figura 57.- Valor medio y rango de concentración del antimonio en la ceniza.**

En la escoria, nuevamente las dos fases de Compostilla II presentan los valores más altos (figura 58), aunque ahora con una menor diferencia. Las concentraciones oscilan entre los 3.4 mg/kg de la Fase I de Compostilla II y los 0.2 mg/kg de Escatrón, que nuevamente está bastante por debajo de los niveles medios de las centrales convencionales.



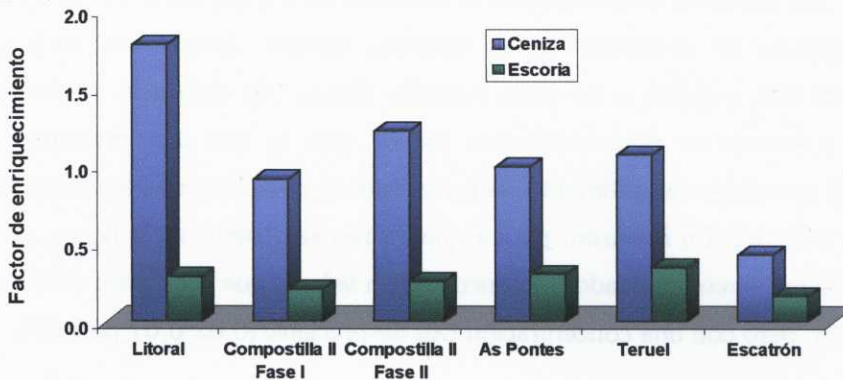
**Figura 58.- Valor medio y rango de concentración del antimonio en la escoria.**

Las dos fases de Compostilla II, vuelven a ser las que presentan una mayor concentración de antimonio en la emisión, aunque ahora con muy poca diferencia con respecto a las otras centrales (figura 59), donde la retención en ceniza y escoria es porcentualmente menor, por lo que aún presentan una cantidad apreciable de antimonio en las emisiones por chimenea (en especial As Pontes y Teruel). En Escatrón, pese a que apenas se observa en la figura, en casi todos los muestreos realizados, se encontraron valores que superaron el límite de detección, pero con una concentración casi despreciable ( $0.02-0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ ).



**Figura 59.- Valor medio y rango de concentración del antimonio en la emisión.**

El antimonio por su volatilidad, está incluido en el grupo II de la clasificación de Clarke y Sloss (1992), se espera que presente un mayor enriquecimiento en la ceniza que en la escoria. Ésto se cumple en las muestras analizadas, tal y como se puede observar en la figura 60. Todas las centrales tienen un mayor enriquecimiento de antimonio en la ceniza que en la escoria, siendo el caso de Litoral donde se alcanza una diferencia notable.

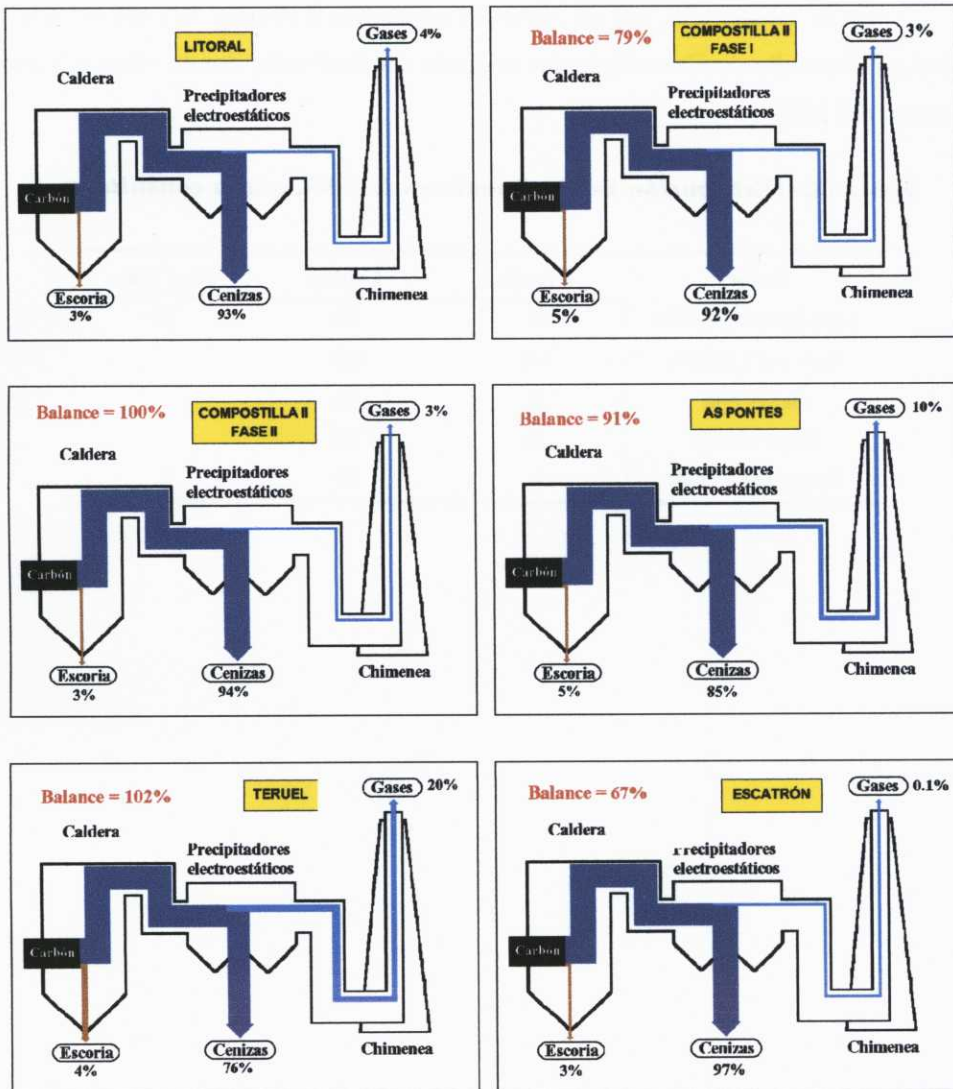


**Figura 60.- Factores de enriquecimiento del antimonio en las diferentes centrales.**

Esto también se puede comprobar la figura 61, donde se presentan los cálculos de balances obtenidos para este elemento. Aquí se puede comprobar como porcentualmente, la cantidad de antimonio recogida en la escoria es baja, mientras que la retención en la ceniza es superior al 90% en la mayoría de los casos.

Excepción son las centrales de As Pontes y Teruel, donde se puede apreciar la volatilidad de este elemento en los porcentajes de emisión. Se observa en estas dos centrales como las emisiones son relativamente altas, porcentualmente hablando, ya que en valor absoluto son bajas debido a la poca concentración de antimonio en el carbón. El caso opuesto es el de las dos fases de Compositlla, que presentan una emisión mayor en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , pero los elevados niveles encontrados en carbón, ceniza y escoria provocan que porcentualmente la emisión sea menor.

El caso de Escatrón es diferente, ya que los bajos niveles de antimonio en el carbón, provocan que la emisión en ocasiones esté por debajo del límite de detección. Así, aparece esta central como la que presenta porcentualmente la emisión más baja de este elemento.



**Figura 61.- Balances de antimonio en las diferentes centrales.**

En la bibliografía, no se observan emisiones gaseosas tan importantes, salvo en el estudio de Calvo Revuelta realizado en As Pontes donde encontró una emisión del 14%.

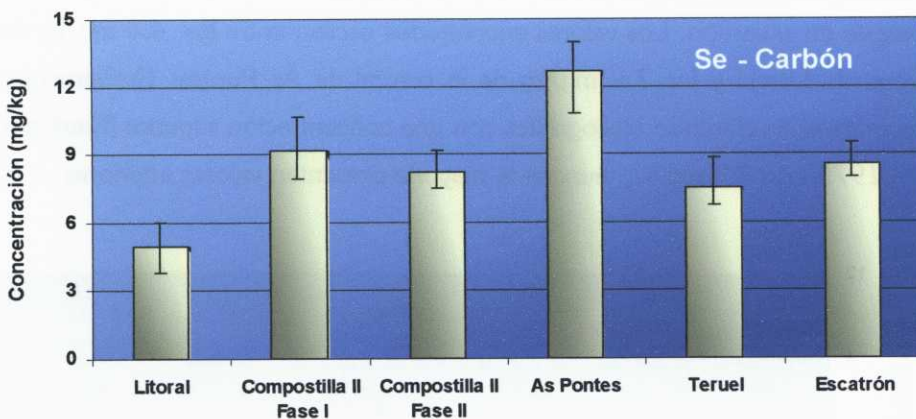
***Tabla IX.- Distribución del antimonio en la bibliografía consultada.***

<b>Autor</b>	<b>Escoria</b>	<b>Ceniza</b>	<b>Fase Gas</b>
Calvo Revuelta (1996)	6	80	14
Klein y col. (1975)	6.8	120	-
Meij (1994)	5	95	-
Riepe (1993)	10	90	-
Rizeq y col. (1994)	0	97	3



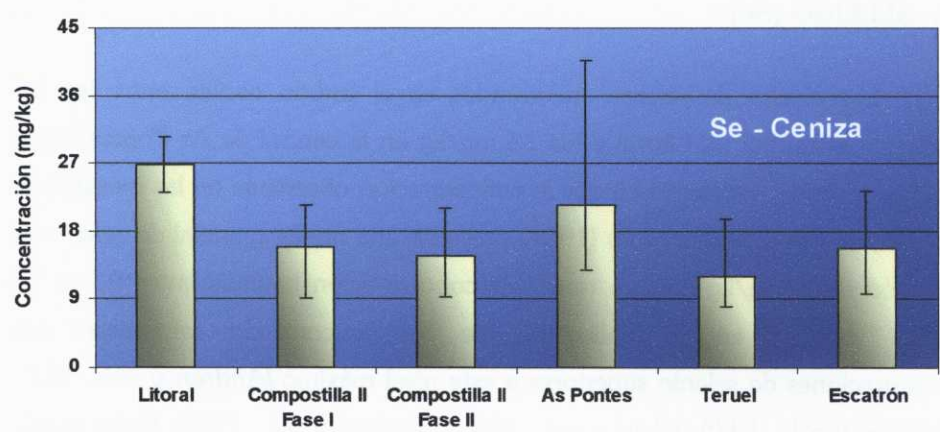
## 12.- SELENIO (Se)

Los niveles de selenio encontrados en el carbón oscilan entre los 5.0 mg/kg en la central de Litoral y los 13 mg/kg en la central de As Pontes (figura 62). No obstante, se considera que la concentración observada en las muestras es excesiva, ya que Clarke y Sloss (1992) presenta una media mundial de selenio en el carbón de 1 mg/kg con un rango de concentración habitual entre 0.2 y 1.5 mg/kg. Aunque en la bibliografía se han encontrado referencias con concentraciones de selenio superiores a este nivel máximo [Andren y col., 1975; Kaakinen y col., 1975; Klein y col., 1975; Gladney y col., 1976; Coles y col., 1975 y Furimsky, 2000], ninguna de ellas alcanza valores tan altos, el mayor de ellos es el presentado por Gladney y col. (1976) con una concentración media de 3.96 mg/kg de selenio en el carbón.



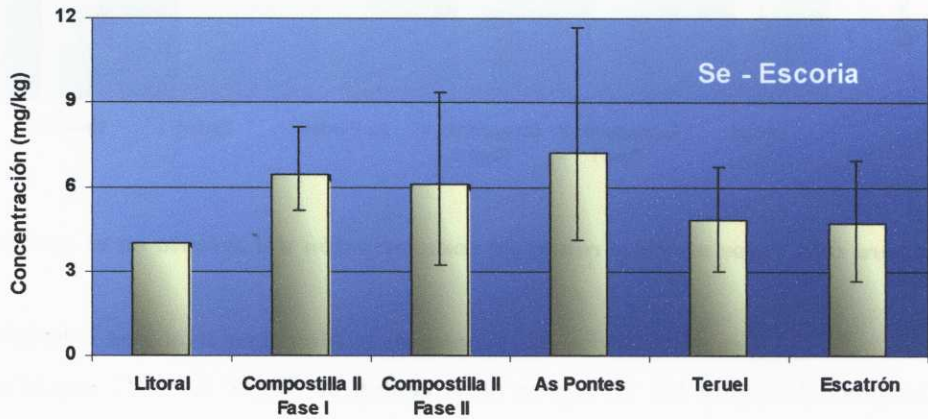
**Figura 62.- Valor medio y rango de concentración del selenio en el carbón.**

Los niveles encontrados en la ceniza se pueden considerar más habituales. Comprendidos entre los 12 mg/kg de la central de Teruel y los 27 mg/kg del carbón de la central de Litoral (figura 63), se ven ampliamente rebasados por los 62 mg/kg que presentan Kaakinen y col. (1975) y los 198 mg/kg que encuentran Coles y col. (1979) como valor máximo.



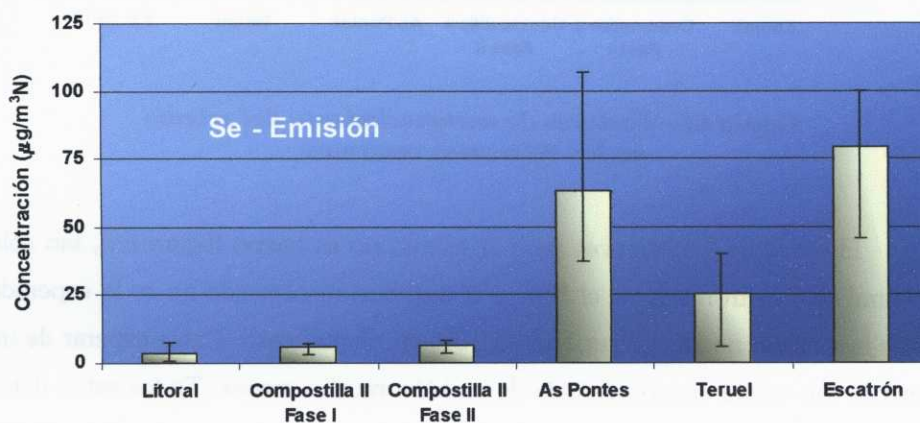
**Figura 63.- Valor medio y rango de concentración del selenio en la ceniza.**

La concentración de selenio observada en la escoria (figura 64), también se puede considerar como relativamente alta, aunque acorde con la concentración presente en el carbón. Los valores encontrados oscilan entre los 4.0 mg/kg de la central de Litoral y los 7.2 mg/kg de la central de As Pontes. Nuevamente se encuentra una referencia bibliográfica con una concentración superior [Kaakinen y col., 1975] con 7.7 mg/kg, aunque la mayoría presentan valores inferiores.



**Figura 64.- Valor medio y rango de concentración del selenio en la escoria.**

En el estudio de la emisión se observan dos grupos claramente diferenciados (figura 65). Por un lado la central de Litoral y las dos fases de Compostilla II, presentan unos niveles de emisión relativamente bajos, comprendidos entre los  $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de la central de Litoral y los  $6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de la Fase II de Compostilla II. Por otra parte, las centrales de As Pontes, Teruel y Escatrón presentan una emisión muy superior, donde se puede observar la gran volatilidad del selenio.

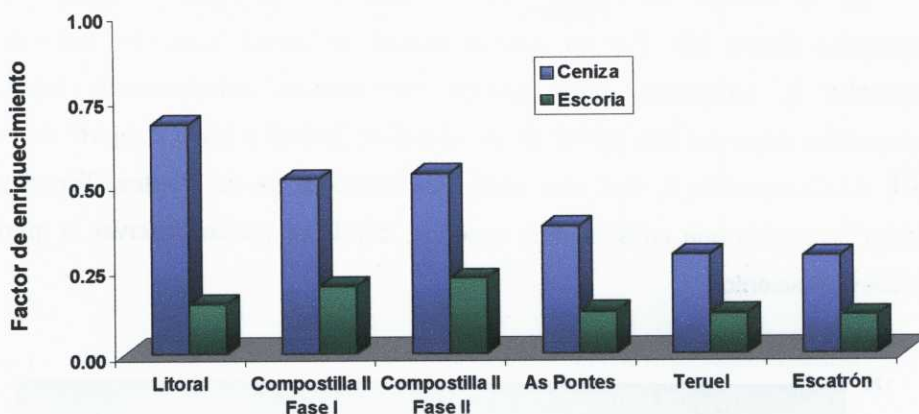


**Figura 65.- Valor medio y rango de concentración del selenio en la emisión.**

Al presentar estas tres centrales una emisión mucho mayor, sus factores de enriquecimiento son menores, ya que gran parte del metal se va en la fase gas (figura 66). Así se puede observar como las centrales con una menor emisión, presentan los factores de enriquecimiento más elevados.

En general en todas ellas se puede observar, como es notablemente mayor el enriquecimiento en la ceniza que en la escoria, tal y como corresponde a un elemento volátil. Al mismo tiempo, todas las centrales presentan sus factores de enriquecimiento inferiores a 1, lo cual se debe en parte a que la emisión es notable y a la concentración relativamente alta que presenta el carbón.

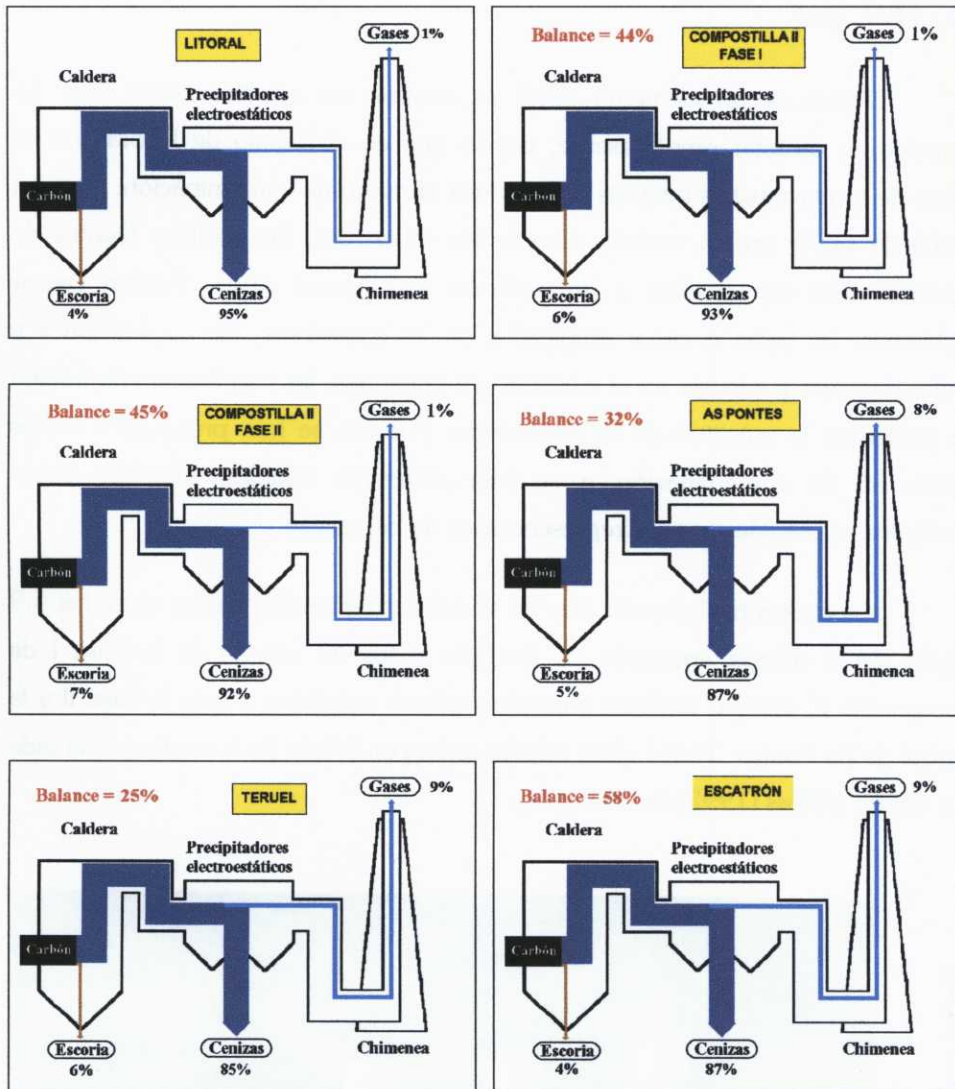




**Figura 66.- Factores de enriquecimiento del selenio en las diferentes centrales.**

El ajuste de los balances para el selenio no es bueno (figura 68), tan sólo la central de Escatrón supera el 50% y la distribución obtenida no es la esperada ya que la emisión no llega a suponer el 10% en ningún caso. Cabía esperar de un elemento tan volátil una porcentaje de emisión mucho mayor. Todos estos datos junto con lo anteriormente comentado, conducen a pensar que los niveles obtenidos de selenio en el carbón son excesivos. Ya que con una concentración menor en el carbón, todos los resultados serían más lógicos.

En la bibliografía normalmente se presentan resultados en los que la emisión por chimenea representa un mayor porcentaje del obtenido en este estudio, mientras que la escoria suele presentar niveles muy bajos [Kauppinen y Pakkanen, 1990; Maier, 1990; Helble, 1994 y Rizeq y col., 1994]. Calvo Revuelta (1996) en un estudio realizado en la central térmica de As Pontes encuentra una emisión de selenio similar a la aquí presentada, aunque como los valores de carbón y ceniza son notablemente inferiores, el porcentaje emitido supone un 72% del total. Por el contrario, Huerta Huerta (1998) en su tesis doctoral, encuentra, en el carbón de As Pontes niveles de selenio similares a los aquí presentados (4.5 - 18.6 mg/kg).

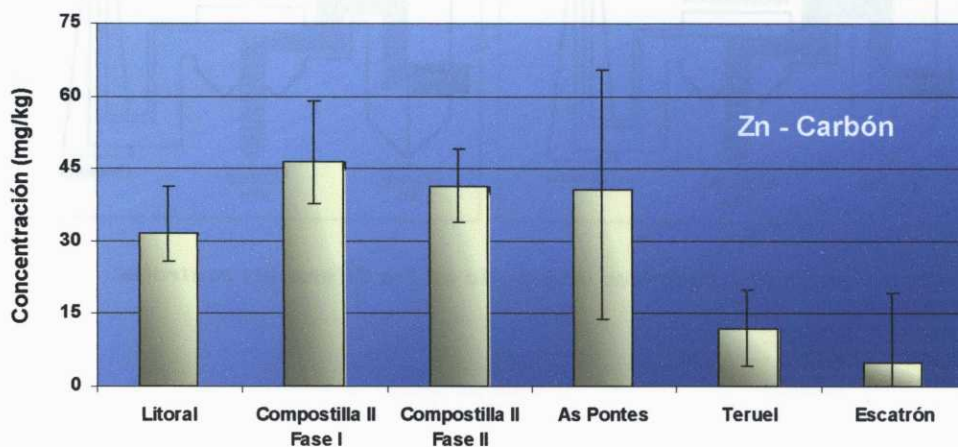


**Figura 67.- Balances de selenio en las diferentes centrales.**

### 13.- ZINC (Zn)

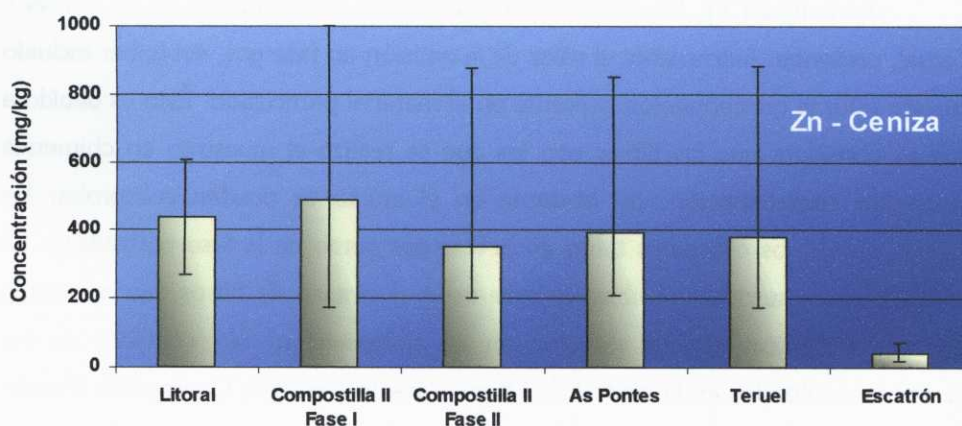
El zinc es un elemento difícil de analizar en estudios como éste. Es conocido su carácter omnipresente, por lo que en el trabajo de laboratorio se deben de tomar muchas medidas para reducir el riesgo de contaminación. Pero en el trabajo en la propia central, durante los muestreos, las posibles fuentes de contaminación son muchas e irremediables en algunos casos. Pueden causar problemas, las palas o cazos empleados en los muestreos, las conducciones y mallas de acero y además en el muestreo en chimenea, las condiciones de trabajo no presentan la pulcritud de un laboratorio. Por ello se han presentado ciertos problemas de contaminación y se han eliminado aquellas muestras cuyos resultados se consideraron no representativos de la realidad.

Las concentraciones de zinc en el carbón (figura 68) oscilan entre los 4.9 mg/kg de la mezcla empleada en Escatrón y los 47 mg/kg de la Fase I de Compostilla II, aunque también presentan valores próximos a ésta la Fase II y la central de As Pontes. Todos estos valores están por debajo de la media presentada por Clarke y Sloss (1992) de 50 mg/kg.



**Figura 68.- Valor medio y rango de concentración del zinc en el carbón.**

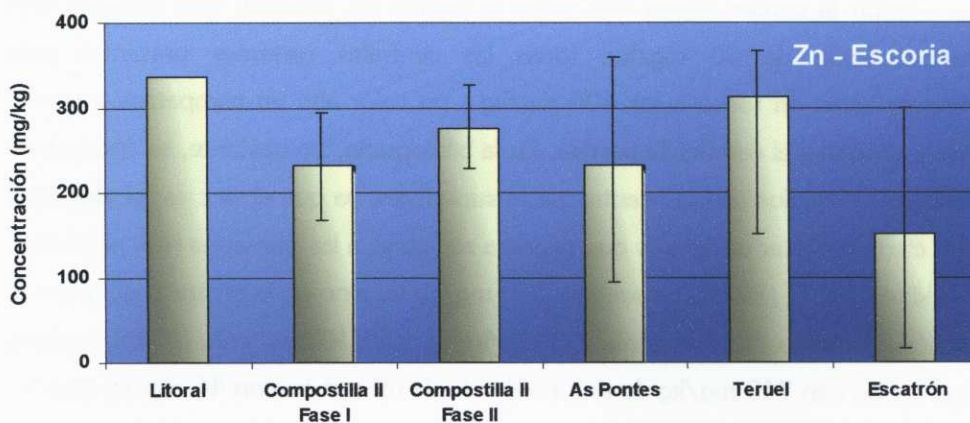
En la ceniza (figura 69), salvo la central de Escatrón que presenta una concentración de 30 mg/kg, todas las centrales restantes presentan una concentración en torno a los 400 mg/kg, un valor alto en comparación con el que presentaba el carbón de partida. En la bibliografía, no obstante, se encuentran bastantes ejemplos con concentraciones superiores, ya que el zinc es un elemento con cierto carácter calcófilo y que tiende a asociarse a las partículas más pequeñas. Kaakinen y col., (1975) encuentran 370 mg/kg de zinc en la ceniza pese a que el carbón quemado tan sólo tenía 7.3 mg/kg de zinc, Klein y col., (1975) recogen una ceniza con 740 mg/kg de zinc partiendo de un carbón con 46 mg/kg de zinc. También destaca la mayor variabilidad que se obtiene en los resultados de éste metal en comparación con los anteriormente estudiados.



**Figura 69.- Valor medio y rango de concentración del zinc en la ceniza.**

En la escoria (figura 70) la oscilación entre las distintas centrales es mucho menor, presentando todas unos niveles similares, entre los 150 mg/kg de la central de Escatrón y los 335 mg/kg de la central de Litoral. Nuevamente son valores relativamente altos en comparación con el carbón de partida.

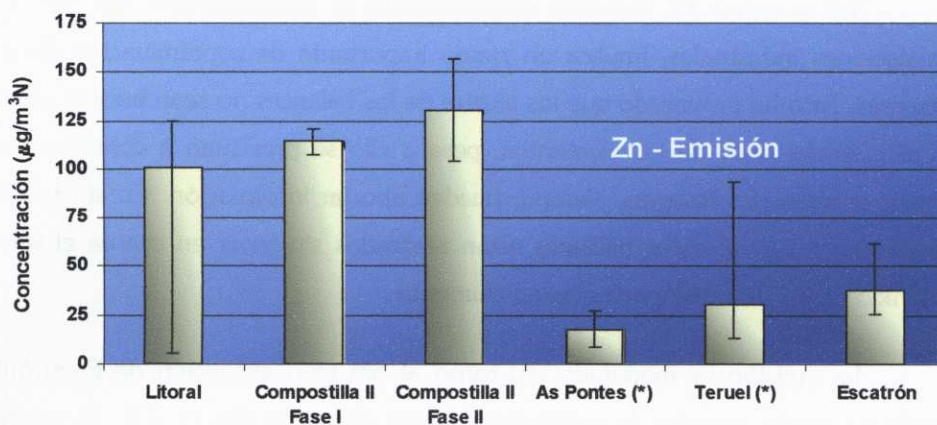




**Figura 70.- Valor medio y rango de concentración del zinc en la escoria.**

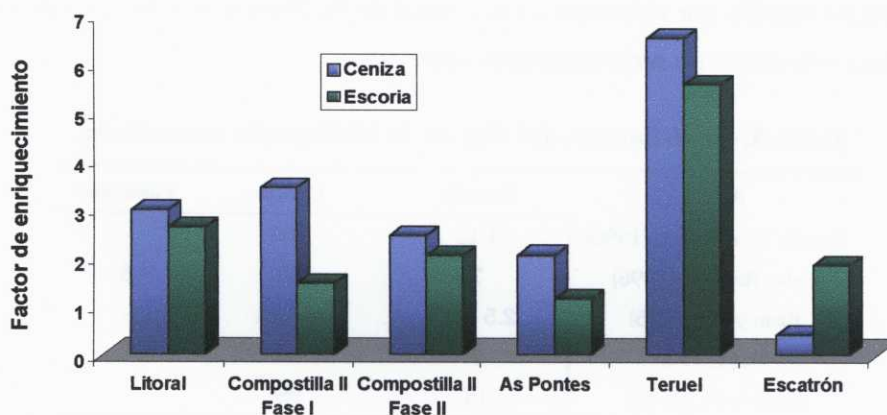
En la figura 71, los niveles correspondientes a las centrales de As Pontes y Teruel, presentan únicamente el valor de la emisión en fase gas, sin haber incluido en este valor la concentración presente en el material particulado. Ésto es debido a que se considera que los filtros con los que se realizó el muestreo en chimenea presentan contaminación, no obstante en el anexo se pueden comprobar los valores numéricos obtenidos tanto en la fase gas como en la fase particulado. La contaminación sufrida, posiblemente se debe al empleo de filtros que presenten una concentración elevada de zinc en su composición. No obstante en los muestreos realizados en la central de Litoral y las dos fases de Compostilla II se ha empleado el mismo modelo de filtro, aunque de distintas cajas, por lo que se sospecha que el problema puede ser debido a ciertas partidas.

En las otras centrales se observan emisiones moderadamente altas, producto de la volatilidad del zinc, que dificulta que sea retenido en su totalidad en los residuos sólidos, escoria y ceniza.



**Figura 71.- Valor medio y rango de concentración del zinc en la emisión.**  
 (\*) El valor representado se corresponde únicamente a la fase gas.

Los factores de enriquecimiento (figura 72), se observa que son relativamente más altos que los obtenidos para los demás elementos, esto puede ser debido a ciertos aportes no deseados de contaminación. No obstante se puede apreciar como es mayor el enriquecimiento en la ceniza que en la escoria (salvo en el caso de Escatrón), aunque ésta también presenta un factor apreciable.



**Figura 72.- Factores de enriquecimiento del zinc en las diferentes centrales.**

Tal y como se comentó anteriormente la determinación del zinc en instalaciones industriales, implica un riesgo importante de contaminación de las muestras. Ésto ha provocado que los ajustes de los balances no sean buenos como en el caso del resto de los elementos, pese a ello se presentan a continuación, porque aunque con reservas, siempre pueden aportar información. En el caso de As Pontes y Teruel, estos balances están realizados sin tener en cuenta el valor obtenido de los filtros de partículas en chimenea.

La emisión es moderada, en torno al 5% (con excepción de Escatrón), donde se puede apreciar la volatilidad de este elemento (figura 73). Al mismo tiempo y en contra el comportamiento general de los elementos volátiles, que suelen repartir su presencia entre la ceniza y los gases de chimenea, la retención en la escoria también es notable en especial en Escatrón, donde ya se podía observar en la figura 72 de los factores de enriquecimiento como era retenido principalmente en este residuo. Ésto tal vez sea debido a la formación de  $\text{ZnCO}_3$  tras reacción con la caliza añadida en la mezcla.

En la bibliografía (tabla X), se encuentran repartos ceniza - escoria similares a los obtenidos, aunque tan sólo Calvo Revuelta (1996) presenta el porcentaje emitido por chimenea en la central de As Pontes, siendo éste un dato que para este elemento sería interesante comparar.

**Tabla X.- Distribución del zinc en la bibliografía consultada.**

Autor	Escoria	Ceniza	Fase Gas
Aunela Tapola y col. (1998)	4.12	100	-
Calvo Revuelta (1996)	7	88	5
Klein y col. (1975)	2.5 - 12	65 - 81	-
Meij (1994)	7	93	-
Riepe y col. (1993)	15	95	-

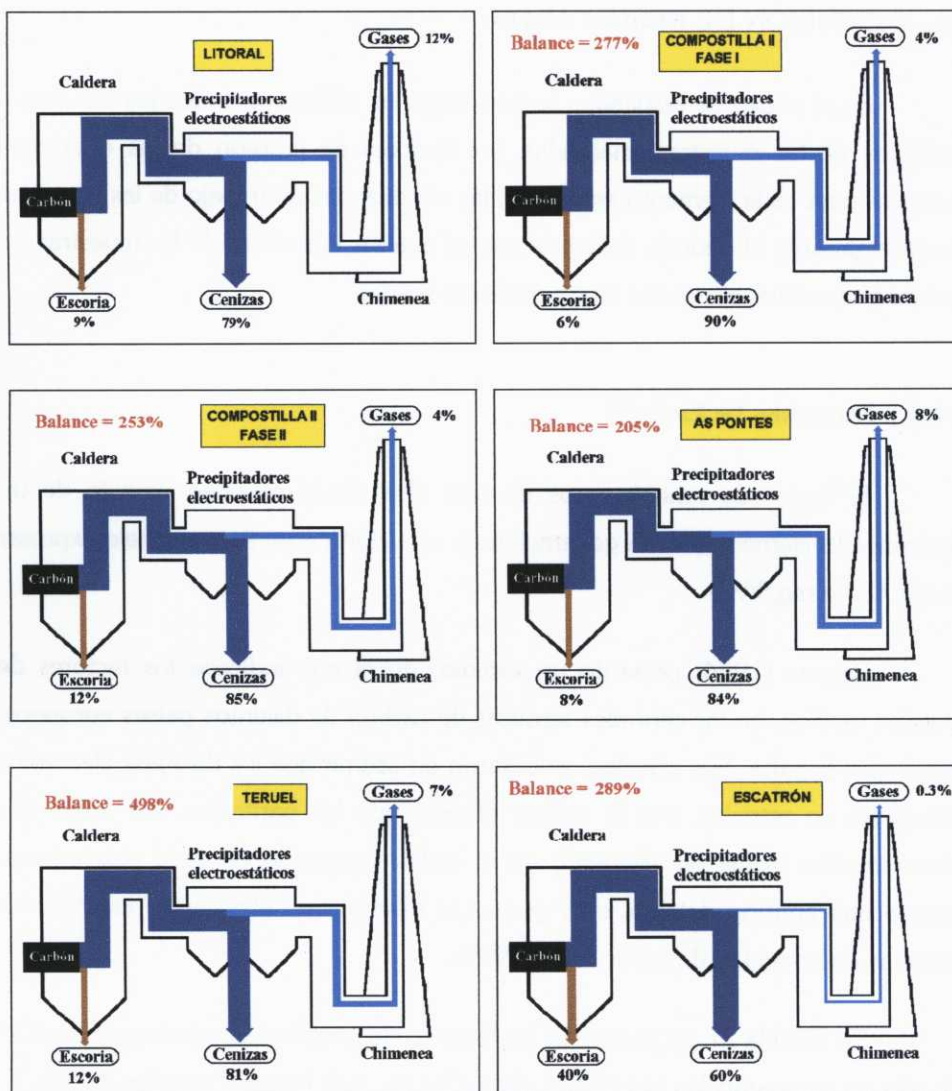


Figura 73.- Balances de zinc en las diferentes centrales.



## **14.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En el anexo de resultados se presentan las tablas con todos los resultados analíticos de las muestras analizadas, los factores de emisión de las diferentes centrales para cada elemento estudiado, las condiciones de trabajo de las centrales térmicas durante el período del muestreo, el análisis inmediato de las muestras de carbón y el análisis elemental de las muestras sólidas.

### **14.1.- FACTORES DE EMISIÓN**

El factor de emisión, nos da una idea de la cantidad emitida de un determinado elemento, en la generación de una cierta energía y se suele expresar en mg/GJ o mg/kWh.

Pacyna (1984) presentó un estudio, en el que indicaba los factores de emisión medios, en las centrales térmicas de carbón de distintos países europeos, entre ellos España. Sus cálculos, se basaron en asumir que los distintos elementos estudiados se retenían con la misma eficacia que las partículas. Así tomó una concentración media del elemento en el carbón quemado en cada país y luego supuso una emisión del 1%, o lo que es lo mismo, una eficacia de los distintos sistemas de retención de partículas del 99%.

En la tabla XI, se presentan los factores de emisión expresados en mg/GJ. En ella se comparan los resultados obtenidos en este estudio, con los calculados por Pacyna (1982 y 1984) para las centrales térmicas españolas. Se puede observar como éste, en general, presenta un factor de emisión superior para todos los elementos, con excepción del arsénico y del selenio.

Esto se debe a que el autor suponen una retención del 99% para todos los elementos, cuando todas las centrales estudiadas presentan una eficacia mayor (tabla XII). Ésto se comprueba al efectuar los balances, ya que la mayoría de los elementos presentan una emisión inferior al 1%.

**Tabla XI.- Comparación de los factores de emisión expresados en mg/GJ, obtenidos en las centrales estudiadas, con los ofrecidos por Pacyna (1982 y 1984) como media de las centrales térmicas españolas durante 1979.**

	Litoral	Compostilla II (Fase I)	Compostilla II (Fase II)	As Pontes	Teruel	Escatrón	España (1)
<b>Arsénico</b>	84.2	91.2	71.4	93.7	71.0	28.2	23.9
<b>Berilio</b>	0.16	1.62	1.52	1.11	2.04	n.d.	2.40
<b>Cadmio</b>	1.09	1.19	1.36	3.45	1.68	0.47	7.70
<b>Cobalto</b>	3.59	8.45	6.93	7.86	6.07	n.d.	38.0
<b>Cromo</b>	20.1	36.0	38.6	28.5	38.3	6.01	127
<b>Manganeso</b>	25.5	83.7	72.0	63.4	61.3	5.99	105
<b>Níquel</b>	15.0	22.0	25.3	16.4	27.6	2.35	145
<b>Plomo</b>	19.4	36.5	35.7	44.9	36.0	5.80	82.2
<b>Antimonio</b>	1.79	7.65	8.35	5.97	5.84	0.98	13.9
<b>Selenio</b>	2.60	4.33	5.28	80.6	30.7	97.1	11.0
<b>Zinc</b>	125	121	132	23.5 (*)	36.3 (*)	42.5	118

n.d. = no detectable

(\*) = valor de la emisión gaseosa, sin incluir la fase particulada

(1) Pacyna, 1982 y 1984.

El arsénico y el selenio, dos elementos muy volátiles, presentan un factor de emisión superior al supuesto, ya que la eficacia de retención para ellos es notablemente inferior al 99%. Por contra, se observa que los elementos menos volátiles (cromo, manganeso), presentan valores notablemente inferiores a los supuestos por Pacyna.

**Tabla XII.- Eficacia (%) en la retención de partículas.**

	Eficacia (%)
Litoral	99.88
Compostilla I Fase I	99.35
Compostilla I Fase II	99.69
As Pontes	99.75
Teruel	> 99
Escatrón	> 99

En toda la bibliografía consultada, tan sólo se han encontrado dos referencias en las que se estudien centrales térmicas españolas: un estudio de Querol y col. (1995) en la central de Teruel, que no realiza mediciones de la

emisión y el estudio de Calvo Revuelta (1996), que si presenta los factores de emisión obtenidos (tabla XIII), realizado en las mismas centrales que esta memoria y también dirigido por el Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña.

**Tabla XIII.- Factores de emisión expresados en mg/GJ, presentados por Calvo Revuelta (1996).**

	Litoral	Compostilla II	As Pontes	Teruel	Escatrón
<b>Arsénico</b>	7.22	25.6	27.2	22.2	11.9
<b>Berilio</b>	0.28	1.94	1.39	0.56	0.28
<b>Cadmio</b>	0.28	0.83	1.67	1.67	1.94
<b>Cobalto</b>	0.83	4.44	3.33	2.78	3.33
<b>Cromo</b>	3.06	6.39	3.06	2.50	5.56
<b>Manganeso</b>	3.61	3.89	7.22	13.6	12.8
<b>Níquel</b>	2.78	9.72	5.28	7.22	11.4
<b>Plomo</b>	2.22	2.22	8.89	4.17	10.0
<b>Antimonio</b>	5.28	2.78	12.2	8.89	38.6
<b>Selenio</b>	29.2	76.7	114	184	421
<b>Zinc</b>	63.6	127	55.3	153	84.7

Los datos de este estudio corresponden a un único muestreo en cada central y en ellos se obtienen resultados similares a los presentados en esta memoria. Nuevamente, los factores de emisión son inferiores a los presentados por Pacyna (1982 y 1984) salvo en el caso de los elementos volátiles.

Pacyna (1986) presenta los factores de emisión esperados (tabla XIV), en las centrales térmicas europeas de carbón pulverizado (al igual que las estudiadas con excepción de Escatrón), en función de la calidad del carbón empleado.

**Tabla XIV.- Factores de emisión expresados en mg/GJ, en las centrales térmicas europeas de carbón pulverizado, en función de la calidad de carbón empleado durante 1979 (Pacyna, 1986).**

	Bituminoso	Sub-bituminoso	Lignito
<b>As</b>	16	19.2	27
<b>Be</b>	1.6	2.0	2.7
<b>Cd</b>	5.1	6.1	8.5
<b>Co</b>	25	31	43
<b>Cr</b>	85	103	143
<b>Mn</b>	70	85	118
<b>Ni</b>	96	117	163
<b>Pb</b>	55	66	92
<b>Sb</b>	9.3	11.3	15.7
<b>Se</b>	7.3	8.9	12.4
<b>Zn</b>	79	96	133

Aquí se vuelven a observar unos factores de emisión relativamente superiores a los encontrados en esta memoria, aún suponiendo que el carbón empleado en las centrales estudiadas estuviese compuesto al 100% por hullas bituminosas. También se observa como las emisiones de metales traza son menores en carbones de calidad que cuando se emplean lignitos. Esto se debe principalmente a dos motivos:

- Los carbones de mayor calidad presentan un residuo mineral notablemente inferior y por tanto el contenido en metales traza, normalmente asociados a distintas especies minerales se ve reducido.
- Al presentar un poder calorífico notablemente mayor, quemando menos carbón se genera un número equivalente de termias, por lo que al disminuir el empleo de combustible, disminuyen también las emisiones asociadas.

Esto se puede observar al comparar las emisiones medias de las distintas centrales mg/GJ presentadas en la tabla XI, donde se puede apreciar como la central térmica de Litoral, que es la única que emplea carbón de importación

como único combustible, siendo éste de mayor calidad que los carbones empleados en el resto de las centrales, presenta un factor de emisión menor que el resto de las centrales térmicas convencionales.

En las centrales térmicas estudiadas se emplean hullas nacionales e importadas junto con lignito nacional (tabla XV). Durante los últimos años ha disminuido el empleo del lignito a causa del mayor control en las emisiones de SO<sub>2</sub> y las mayores exigencias legislativas, que han provocado el incremento de consumo de carbón con bajo contenido en azufre. Normalmente los carbones con un menor contenido en azufre suelen presentar menor proporción de metales traza, ya que éstos se asocian en gran medida con los sulfuros. Ésto, se supone que ha mejorado la situación desde la publicación de los datos de Pacyna pertenecientes al año 1979.

**Tabla XV.- Consumo de carbón en las centrales estudiadas expresado en toneladas durante el año 1998.**

	Hulla nacional	Hulla importación	Lignito
<b>Litoral</b>	-	1157408	-
<b>Compostilla II</b>	3898875	-	-
<b>As Pontes</b>	-	3087633	6021843
<b>Teruel</b>	-	870810	2026188
<b>Escatrón</b>	-	-	222288

En la tabla XVI se presenta una estimación de las emisiones medias de cada central a lo largo del año 1997 para los diferentes metales traza. Estas estimaciones se ajustan al comportamiento de las centrales en un rango entre el 75 y el 95% de las horas de funcionamiento correspondientes a la operación normal. En el resto de las horas, el comportamiento puede ser algo distinto, ya que ese tiempo se completa con diversas situaciones como arranques, mínimos técnicos, etc ... no estudiados.

**Tabla XVI.- Estimación de la emisión media de metales traza para las centrales estudiadas expresada en kg/año.**

	Litoral	Compostilla II (Fase I)	Compostilla II (Fase II)	As Pontes	Teruel	Escatrón
<b>Arsénico</b>	268	2059	1075	3102	2066	32.4
<b>Berilio</b>	0.50	36.6	22.8	36.8	59.3	n.d.
<b>Cadmio</b>	3.47	27	20.5	114	48.9	0.54
<b>Cobalto</b>	11.4	191	104	260	177	n.d.
<b>Cromo</b>	64.1	813	581	944	1116	6.9
<b>Manganeso</b>	81.4	1889	1084	2097	1785	6.88
<b>Níquel</b>	47.9	497	381	542	802	2.7
<b>Plomo</b>	62	823	537	1487	1048	6.66
<b>Antimonio</b>	5.71	173	126	198	170	1.13
<b>Selenio</b>	8.3	97.8	79.5	2668	894	112
<b>Zinc</b>	399	2733	1984	*	*	48.8

n.d. = no detectable

(\*) = valor anómalo

Pacyna (1982) también presenta una tabla donde indica las emisiones esperadas en toneladas año en los distintos países europeos, entre ellos España (tabla XVII). En ella, se puede observar como pese a que en sus cálculos indicaba factores de emisión superiores a los observados en este estudio, la emisión total supuesta para el global del país, es inferior a la calculada en la suma de las seis centrales estudiadas para varios elementos. No se ha conseguido el dato de producción de energía que suponía Pacyna, pero hay que suponer que era muy inferior al total producido hoy en día.

**Tabla XVII.- Emisión de metales traza desde centrales térmicas españolas en t/año durante el año 1979 (Pacyna, 1982).**

As	Be	Cd	Co	Cr	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
1.3	0.1	0.4	2.1	7.1	5.9	8.1	4.6	0.8	0.6	6.6

El consumo total de carbón para la generación de energía en centrales térmicas, durante los últimos años se puede suponer que será igual al total producido en España, más el importado, menos el exportado. En la tabla XVIII se presentan estos datos obtenidos en la página web del Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE, 2001).

**Tabla XVIII.- Consumo total de carbón en España para la generación de energía en centrales térmicas ( $\times 10^3$  t).**

	Producción nacional				
	1992	1993	1994	1995 (*)	1996 (**)
Hullas y antracitas	18551	18402	18129	17700	17866
Lignitos	14779	13347	11362	10776	9604

	Importaciones		
	1994	1995	1996
Hullas y antracitas	7813	10730	9151
Lignitos	2	-	-

	Exportaciones		
	1994	1995	1996
Hullas y antracitas	0.5	0.6	0.4
Lignitos	-	-	-

	Consumo total		
	1994	1995	1996
Hullas y antracitas	25942	28431	27017
Lignitos	11364	10776	9604

(\*) Datos provisionales.

(\*\*) Datos estimados.

Teniendo en cuenta los datos de consumo total, reflejados en la tabla XVIII y suponiendo a todas las centrales térmicas españolas y al carbón que emplean, un comportamiento similar a las centrales y a los carbones estudiados, se puede estimar la emisión total nacional de cada uno de los metales traza (tabla XIX).

**Tabla XIX.- Estimación de la emisión total de metales traza de todas las centrales térmicas españolas.**

	Hulla Nacional	Hulla Importación	Lignito	Emisión total
	Factor de emisión expresado en µg emitidos de metal por kg de carbón quemado			t/año
<b>As</b>	647	744	856	27
<b>Be</b>	13	1.1	12	0.36
<b>Cd</b>	11	10	13	0.41
<b>Co</b>	66	32	40	1.9
<b>Cr</b>	315	172	178	8.9
<b>Mn</b>	680	229	519	19
<b>Ni</b>	201	184	86	6.1
<b>Pb</b>	302	191	219	9.3
<b>Sb</b>	67	34	112	2.6
<b>Se</b>	53	30	385	4.9
<b>Zn</b>	1072	1127	(*)	40 (**)

(\*) No hay dato disponible

(\*\*) Se asume para el lignito el mismo comportamiento que para las hullas.



#### **14.2.- RELACIÓN DE LOS FACTORES DE EMISIÓN CON LA POTENCIA**

Se ha intentado relacionar el factor de emisión con la potencia de trabajo y temperatura de gases de salida en las distintas centrales estudiadas, pero no se ha encontrado ninguna tendencia. La independencia de la emisión de todos estos factores se puede observar claramente en las dos fases de Compostilla II. Ambos grupos emplean el mismo carbón o muy similar, pero sus condiciones de operación son claramente diferentes. La fase I está constituida por tres grupos de 141, 141 y 330 MW. La fase II está constituida por dos grupos de 350 MW, que además de presentar una potencia distinta a la fase I, poseen un diseño diferente por ser éstos más modernos. Pese a todas estas variables en la combustión no se encuentran diferencias significativas al comparar los resultados obtenidos en ambas fases.

Es posible que sí se aprecien diferencias si se muestrea bajo condiciones de trabajo muy dispares, por ejemplo en máxima carga frente a muestrear en mínimo técnico (mínima carga estable) o en momentos de arranque y parada. Pero todos los muestreos se han realizado prácticamente en condiciones de máxima carga.

#### **14.3.- COMPARACIÓN ENTRE LA CTLF DE ESCATRÓN Y LAS CENTRALES TÉRMICAS CONVENCIONALES**

Tal y como se ha indicado en la introducción, la CTLF de Escatrón es una planta piloto con una potencia instalada de tan sólo 80 MW. Esta planta está diseñada para reducir las emisiones de azufre tras mezclar el carbón con caliza. Ésto provoca que pese a que el carbón quemado en esta central posee una concentración en azufre superior al resto de las centrales, sus emisiones son notablemente inferiores.

Al observar los resultados obtenidos en la emisión de los distintos metales traza estudiados, se comprueba que el sistema diseñado para la retención de

azufre también disminuye las emisiones de los diferentes metales, al favorecer que queden éstos atrapados en la ceniza y la escoria. Pese a quemar un carbón de baja calidad, la concentración en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$  de las emisiones de esta central son en general, más bajas que el resto de las centrales. Esto se observa en gran medida en el caso del arsénico, que presenta una emisión notablemente más baja que las demás centrales y una concentración en la escoria mucho mayor, pese a presentar una concentración similar en el carbón.

La menor concentración de metales traza en la emisión gaseosa de Escatrón frente a las demás centrales, aún es más digna de destacar, si se tiene en cuenta que es la central que presenta un menor porcentaje de  $\text{O}_2$  en chimenea. El  $\text{O}_2$  en chimenea nos da una idea de lo diluido que está el gas emitido en la combustión de la caldera. En condiciones ideales y combustión completa, añadiendo una cantidad estequiométrica de aire, todo el  $\text{O}_2$  reaccionaría con el carbono del carbón y su presencia en chimenea sería nula. En condiciones reales de operación, se añade un exceso de aire para garantizar una atmósfera oxidante, así la central térmica de Escatrón, al tener una menor proporción de  $\text{O}_2$  en chimenea, presenta una menor dilución.

También al observar los factores de emisión (tabla XI), se comprueba que la central térmica de Escatrón es la que presenta un factor de emisión más bajo, pese a quemar un carbón con un bajo poder calorífico.

Influye en mejorar el factor de emisión el hecho de que esta central a causa de su diseño presenta una mayor eficacia en el rendimiento. Otro motivo que puede influir en la menor emisión es la baja temperatura existente durante la combustión. El diseño de la caldera permite trabajar a menor temperatura ( $850\text{ }^\circ\text{C}$ ) que las centrales convencionales ( $1400 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ). A esta temperatura inferior, los metales se volatilizan en menor proporción. Ésto se puede comprobar al observar la emisión del cromo y del manganeso, elementos refractarios de difícil volatilización, que es inferior que en el resto de las centrales.

Otra diferencia que se puede observar al estudiar los resultados, es que esta central presenta peores ajustes en los balances. Debido a su carácter experimental, no siempre ha sido posible el trabajar en un régimen estable, ya que sufre un mayor número de paradas no programadas que las centrales térmicas convencionales. Ésto puede ser una de las causas que expliquen los peores ajustes en los balances realizados.

Además, un motivo que puede explicar estos desajustes se puede encontrar en las características de las muestras. La mezcla de combustible empleada en esta central presenta casi un 40% de  $\text{CaCO}_3$ . Ésto provoca que tanto la propia mezcla, como la ceniza y la escoria presenten un contenido en calcio muy elevado. La presencia de este elemento en tan altas concentraciones, ha causado ciertos problemas en las determinaciones analíticas, debido a interferencias no deseadas en la medida con ICP-MS.

## **15.- COMPARACIÓN CON LA LEGISLACIÓN VIGENTE**

Se presenta a continuación, un pequeño resumen de la legislación y disposiciones vigentes que regulan las emisiones de los compuestos estudiados en las centrales térmicas.

No existen acuerdos internacionales sobre límites de emisión o valores guía, relativos a los compuestos estudiados en esta memoria, en centrales térmicas. Tan sólo indicar que en la Convención del Mar del Norte de marzo de 1990, se listaron una serie de contaminantes prioritarios, entre los que se incluían el arsénico, el cromo, el níquel y el zinc. Según el acuerdo, las emisiones de estos elementos en el año 1999, deberían de haber sido reducidas al menos en un 50% de los valores de 1985. Las emisiones de cadmio, mercurio y plomo deben de ser reducidas un mínimo del 70% en el mismo intervalo de tiempo. Para ello, se deben de emplear las mejores tecnologías existentes en todos los sectores, empezando por aquellos que causan la mayor polución. Los países a título

individual incluidos en este acuerdo son Alemania, Bélgica, Dinamarca, Francia, Noruega, Países Bajos, Reino Unido, Suecia y Suiza, también está incluida como organismo la Comunidad Europea [Wiederkehr, 1991].

La Comunidad Europea en su Diario Oficial (1999) incluye una directiva por la que se regula la presencia de plomo en el aire ambiente en la que se presenta un valor máximo de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , este nivel también puede llegar a exigirse como valor límite de sedimentación en las inmediaciones de fuentes puntuales. Este valor debe de ser alcanzado el 1 de enero del año 2005 con carácter general, y del 2010 en lugares contaminados a lo largo de decenios de actividad industrial.

La Comisión de las Comunidades Europeas también tomó una Decisión [Diario Oficial, 2000] por la que exige a los estados miembros, la realización de un inventario y suministrar los datos sobre las principales emisiones y fuentes responsables de un determinado grupo de contaminantes. El informe deberá incluir las emisiones a la atmósfera de todos los contaminantes cuyos valores límite umbrales superen los presentados en la tabla XX. Dentro de los sectores inventariables aparecen las instalaciones de combustión con una potencia superior a los 50 MW.

**Tabla XX.- Lista de los contaminantes que deben notificarse si se superan los valores límite umbrales.**

Contaminantes - Sustancias	Identificación	Valor límite umbral en la atmósfera en kg/año
As y compuestos	Total, como As	20
Cd y compuestos	Total, como Cd	10
Cr y compuestos	Total, como Cr	100
Hg y compuestos	Total, como Hg	10
Ni y compuestos	Total, como Ni	50
Pb y compuestos	Total, como Pb	200
Zn y compuestos	Total, como Zn	200
Cl y compuestos inorgánicos	Como HCl	10000
F y compuestos inorgánicos	Como HF	5000
Cianuro de hidrógeno	Como HCN	200

A nivel individual, distintos países tienen ciertas regulaciones para algunos de los compuestos estudiados.

Alemania regula las emisiones a la atmósfera de fuentes contaminantes, agrupando los compuestos por su factor cancerígeno e introduciendo distintos valores límite:

- Clase I: comprende Cd, Hg, Tl y sus compuestos, limitados a  $0.2 \text{ mg/m}^3$  en aquellas fuentes que presenten un flujo superior a  $1 \text{ g/h}$ .
- Clase II: comprende entre otros As, Co, Ni, Se, Te y sus compuestos, limitados a  $1.0 \text{ mg/m}^3$  en aquellas fuentes que presenten un flujo superior a  $5 \text{ g/h}$ .
- Clase III: comprende entre otros Cr, Cu, Mn, Pb, Pd, Sb, Sn y sus compuestos, limitados a  $5.0 \text{ mg/m}^3$  en aquellas fuentes que presenten un flujo superior a  $25 \text{ g/h}$ .
- Si en la emisión están presentes metales de distintos grupos, la emisión total de elementos de los grupos I y II no puede superar  $1.0 \text{ mg/m}^3$ , o  $5 \text{ mg/m}^3$  cuando coinciden elementos de los grupos I y III.

Australia aplica límites máximos de emisión en cualquier industria o proceso para una serie de elementos:

- La emisión total de As, Pb, Sb y sus compuestos tiene que ser inferior a  $10 \text{ mg/m}^3$ .
- La emisión de Cd y sus compuestos tiene que ser inferior a  $3 \text{ mg/m}^3$ .
- La emisión de Hg y sus compuestos tiene que ser inferior a  $3 \text{ mg/m}^3$ .
- La emisión de Ni y sus compuestos tiene que ser inferior a  $20 \text{ mg/m}^3$ .

Austria ha introducido límites para la emisión de metales traza en centrales térmicas. La suma de las emisiones de Cr, Pb y Zn tiene que ser inferior a  $2.0 \text{ mg/m}^3$ . El límite para la suma de las emisiones de As, Co y Ni tiene que ser inferior a  $0.5 \text{ mg/m}^3$  y el límite para la emisión de Cd y Hg (por separado) tiene que ser inferior a  $0.05 \text{ mg/m}^3$  [Maier, 1990].

En los Estados Unidos, As, Be, Cd, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se y sus compuestos están incluidos dentro de la lista de contaminantes atmosféricos, por lo que se aplican ciertas limitaciones a su emisión. La legislación requiere que las fuentes que emitan más de 9.1 t/año, de cualquiera de los contaminantes listados, o un máximo de 22.7 t/año de cualquier combinación de estos contaminantes, debe de aplicar la mejor tecnología de control posible.

En la actualidad, en España no hay un límite impuesto, ni valor guía, ni referencia de ningún tipo que controle la emisión de las sustancias estudiadas. Tampoco hay legislación referente a valores máximos permitidos en aire ambiente.

Comparando los valores límite legislados más severos, indicados en la legislación austríaca, con las emisiones de las centrales térmicas estudiadas, se puede comprobar como éstas presentan unas emisiones inferiores en todos los casos. En la tabla XXI, se presenta una comparativa en la que se muestra el límite legal austríaco, frente a la emisión más elevada de las centrales térmicas estudiadas.

**Tabla XXI.- Comparación entre la emisión de las centrales térmicas estudiadas y la legislación austríaca vigente.**

Elemento	Límite	Valor observado	Central
Cr + Pb + Zn	2 mg/m <sup>3</sup>	0.21 mg/m <sup>3</sup>	Fase II de Compostilla II
As + Co + Ni	0.5 mg/m <sup>3</sup>	0.10 mg/m <sup>3</sup>	Fase I de Compostilla II
Cd	0.05 mg/m <sup>3</sup>	0.003 mg/m <sup>3</sup>	As Pontes
Hg	0.05 mg/m <sup>3</sup>	0.02 mg/m <sup>3</sup>	As Pontes

## 16.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREN, W.A.; KLEIN, D.H. y TALMI, Y. (1975). "Selenium in coal fired steam plant emissions". *Environmental Science & Technology*. 9 (9), 856-858.
- AUNELA TAPOLA, L.; HATANPAA, E.; HOFFREN, H.; LAITINEN, T.; LARJAVA, K.; RASILA, P. y TOLVANEN, M. (1998) "A study of trace element behaviour in two modern coal fired power plants. II. Trace element balances in two plants equipped with semi dry flue gas desulphurisation facilities". *Fuel Processing Technology*, 55, 13-34.
- CALVO REVUELTA, C. (1996). "Caracterización de 37 compuestos en las emisiones de centrales térmicas". Informe final. Departamento de Química Analítica. Universidade da Coruña.
- CLARKE, L.B. y SLOSS, L.L. (1992). "Trace element emissions from coal combustion and gasification". Ed. *IEA Coal Research*. London.
- COLES, D.G.; RAGAINI, R.C.; ONDOV, J.M.; FISHER, G.L.; SILBERMAN, D. y PRENTICE, B.A. (1979). "Chemical studies of stack fly ash from a coal fired power plant". *Environmental Science & Technology*, 13, nº4, 455-459.
- Diario Oficial de las Comunidades Europeas (1999). Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. L163/41.
- Diario Oficial de las Comunidades Europeas (2000). Decisión de la Comisión de 17 de julio de 2000 relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE del Consejo relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC). L192/36.

EPA (Environmental Protection Agency) (1995). CFR (Code of Federal Regulations). Protection of Environment. Ed. US Government Printing Office. 40, Part. 60.

“Método 29: Methodology for the determination of metals emissions in exhaust gases from stationary sources”.

FURIMSKY, E. (2000). “Characterization of trace element emissions from coal combustion by equilibrium calculations”. *Fuel Processing Technology*, 63, 29-44.

GLADNEY, E.S.; SMALL, J.A.; GORDON, G.E. y ZOLLER, W.H. (1976). “Composition and size distribution of in stack particulate material at a coal fired power plant”. *Atmospheric Environment*. 10, 1071-1077.

GORDON, G.E. y ZOLLER, W.H. (1973). “Normalization and interpretation of atmospheric trace elements concentration patterns” en FULKERSON, W. “Proc. First Annual NSF trace comntaminant conference”. Oak Ridge National Laboratory, CONF-730802, 314-325.

HELBLE, J.J. (1994). “Trace element behavior during coal combustion: results of a laboratory study”. *Fuel Processing Technology*. 39, 159-172.

HUERTA HUERTA, A. (1998). “Petrografía, mineralogía y geoquímica de los lignitos de la cuenca oligo-miocena de As Pontes (A Coruña): Control geológico sobre la calidad del carbón”. Tesis doctoral presentada ante el Departament d'Estratigrafia i Paleontologia de la Facultat de Geologia de la Universitat de Barcelona.

ITGE (Instituto Tecnológico Geominero de España) (2001).

<http://www.itge.mma.es>

<http://www.itge.mma.es/panorama/carbon.htm>



- KAAKINEN, J.W.; JORDEN, R.M.; LAWASANI, M.H. y WEST, R.E. (1975). "Trace element behavior in coal fired power plant". *Environmental Science & Technology*. 9 (9), 862-869.
- KAUPPINEN, E.I. y PAKKANEN, T.A. (1990). "Coal combustion aerosols: A field study". *Environmental Science and Technology*. 24, 1811-1818.
- KLEIN, D.H.; ANDREN, A.W.; CARTER, J.A.; EMERY, J.F.; FELDMAN, C.; FULKERSON, W.; LYON, W.S.; OGLE, J.C.; TALMI, Y.; Van HOOK, R.I. y BOLTON, N. (1975). "Pathways of thirty seven trace elements through coal fired power plant". *Environmental Science & Tecnology*, 9, n°10, 973-979.
- KOELLING, S.; KUNZE, J. y TAUBER, C. (1988). "Determination of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V and Zn in coal, additives, fly ash and impactor filter ash from coal fired power plants". *Fresenius Z Analytical Chemistry*. (Aleman). 332, 776-780.
- MAIER, V.H. (1990). "Emission of volatile and filter penetrating heavy metals from lignite fired plants". (Aleman). *VGB Kraftwerkstechnik*, 70, 877-881.
- MEIJ, R.; KOOLJ, Van der J.; SLOOT, Van der H.A.; KOPPIUS ODINK, J.M. y CLEMENT, L.J. (1985). "Emissions and control of particulates of coal fired power plants in the Netherlands". 8770-85 MOL Arnhem, The Netherlands, N.V. Kema.
- MEIJ, R. (1991). "The fate of mercury in coal fired power plants and the influence of wet flue gas desulphurization". *Water, Air and Soil Pollution*. 56, 21-33.
- MEIJ, R. (1994). "Trace element behavior in coal fired power plants". *Fuel Processing Technology*. 39, 199-217.

- PACYNA, J.M. (1982). "Trace element emissions from coal, and oil power plants in Europe, methodology of calculations. NILU TR 5/82, Lilleström, Norway, Norwegian Institute for Air Research.
- PACYNA, J.M. (1984). "Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe". *Atmospheric Environment*. 18 (1), 41-50.
- PACYNA, J.M. (1986). "Emission factors of atmospheric elements". *Advance Environmental Science Technology*. 17, 1-32.
- QUEROL, X.; FERNÁNDEZ TURIEL, J.L. y LÓPEZ SOLER, A. (1995). "Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station". *Fuel*. 74 (3), 331-343.
- RIEPE, W. (1993). "Coal and environment: Analytical aspects". *Pure & Applied Chemistry*. 65 (12), 2473-2479.
- RIZEQ, R.G.; HANSELL, D.W. y SEEKER, W.R. (1994). "Predictions of metals emissions and partitioning in coal fired combustion systems". *Fuel Processing Technology*. 39, 219-236.
- SMITH, R.D.; CAMPBELL, J.A. y NIELSON, K.K. (1980). "Volatility of fly ash and coal". *Fuel*. 59, 661-665.
- SMITH, I.M. (1987). "Trace elements from coal combustion: emissions". Ed. IEA *Coal Research*. London.
- WANG, Q.; SHEN, W. y MA, Z. (2000). "Estimation of mercury emission from coal combustion in China". *Environmental Science & Technology*. 34, 2711-2713.
- WIEDEKEHR, P. (1991). "Control of hazardous air pollutants in OECD countries: a comparative policy analysis". Comunicación presentada en la

conferencia EPRI: Managing Hazardous Air Pollutants: State of the Art.  
4-6 Noviembre 1991, Washington, DC, EEUU.

## **Capítulo VII**

### **Resultados de cloro y flúor**

---

<b>1.- INTRODUCCIÓN</b> .....	251
<b>2.- CLORO (Cl)</b> .....	252
<b>3.- FLÚOR (F)</b> .....	258
<b>4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	266



## **1.- INTRODUCCIÓN**

Como se ha indicado en la introducción, junto con los doce metales traza presentados en el capítulo anterior, también se ha pretendido estudiar el comportamiento que presentan en las centrales térmicas el cloro y el flúor. Para ello, se analizaron las muestras recogidas en la campaña realizada durante 1997 en las centrales térmicas de Litoral, Compostilla II, As Pontes, Teruel y Escatrón.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el análisis de cloro y flúor en las muestras de carbón, ceniza y escoria y los borboteadores de chimenea. En esta ocasión no se ha podido realizar el análisis de los filtros recogidos en el cabezal de la sonda, ya que éstos se habían empleado en estudios previos. Teniendo en cuenta la gran volatilidad de los elementos estudiados, se supuso que el error cometido en el valor de la emisión, sería relativamente bajo. No obstante se recogieron filtros de chimenea, provenientes de los muestreos isocinéticos rutinarios, realizados en la central térmica de As Pontes, para comprobar de manera aproximada, hasta que punto son retenidos éstos elementos en los filtros junto con las partículas. En todos los casos la retención de cloro y flúor en los filtros supuso menos del 5% de la emisión total, con varias muestras por debajo del límite de detección, por lo que la retención en el filtro, no será tomada en cuenta en los valores de emisión.

Se presenta también la distribución de ambos elementos entre las distintas salidas, así como el ajuste de los balances realizados para cada elemento. Estos balances se calculan de igual modo que para los metales traza en el capítulo VI. No se presentan sin embargo, los factores de enriquecimiento en ceniza y escoria, ya que al ser dos elementos muy volátiles, son emitidos prácticamente en su totalidad en la fase gas. Por ello no tiene sentido el hablar de enriquecimiento en las salidas sólidas.

Todos los resultados obtenidos se presentan de forma detallada en el Anexo, junto con los factores de emisión.

## 2.- CLORO (Cl)

El cloro aparece en el carbón con un valor típico de 1000 mg/kg según Swaine (1990), aunque este mismo autor presenta un intervalo de concentraciones habituales muy amplio, de 50 a 2000 mg/kg, margen de concentración superior al habitual en los metales traza, que suelen presentar una concentración en el carbón relativamente similar.

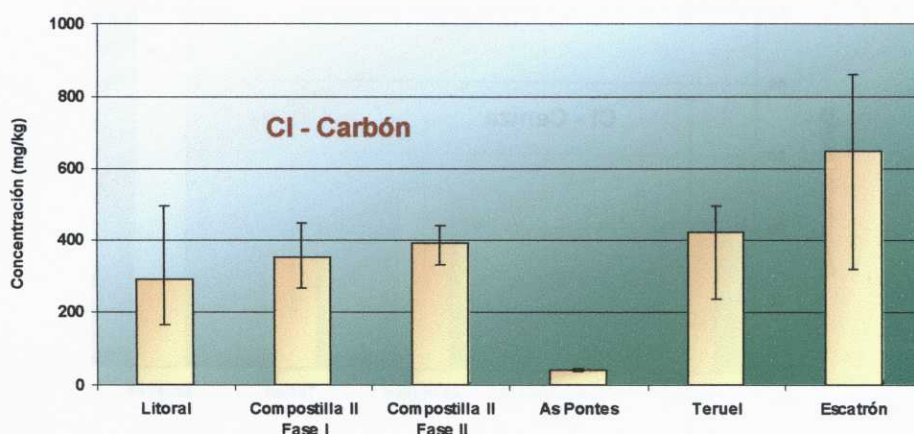
Pese a que es habitual en muchos autores el tomar como referencia los valores presentados por Swaine (1990), en la bibliografía consultada no se encuentra un valor medio tan alto, aunque el rango observado es aún más amplio (tabla I).

**Tabla I.- Nivel medio y rango de concentración de cloro en el carbón encontrados en la bibliografía.**

	<b>Tipo de carbón</b>	<b>País</b>	<b>Concentración (mg/kg)</b>
Coles y col. (1979)	-	EEUU	48 ± 17
Hodges y col. (1983)	Varios	Varios	50 - 5500
Goodarzi (1987)	Bituminoso alto en volátiles	Canada	50 - 800
Foscolos y col. (1989)	Lignito	Grecia	21 - 234
Kauppinen y Pakkanen (1990)	Bituminoso alto en volátiles	Polonia	1200
Martínez Tarazona y Cardin (1990)	Bituminosos y Antracitas	España (Asturias)	30 - 3000
Hart y col. (1995)	-	India	60 - 150
Foscolos y col. (1998)	Lignito	Macedonia y Grecia	74 - 371
Jiménez y col. (1989)	Bituminoso alto en volátiles	España (Puertollano)	100 - 1200
Spears y Zheng (1999)	Varios	Reino Unido	100 - 14600
Vassilev y col. (2000)	Varios	Varios	50 - 1090

En las muestras estudiadas, la concentración de cloro en el carbón oscila entre los 41 mg/kg de la central de As Pontes, que se puede considerar una concentración baja y los 647 mg/kg de la mezcla de alimentación de la central de

Escatrón (figura 1). El resto de las centrales presentan una concentración similar y cercana a los 400 mg/kg. Valores inferiores a los presentados como habituales por Swaine (1990), pero que se pueden considerar como normales comparándolos con la bibliografía consultada.



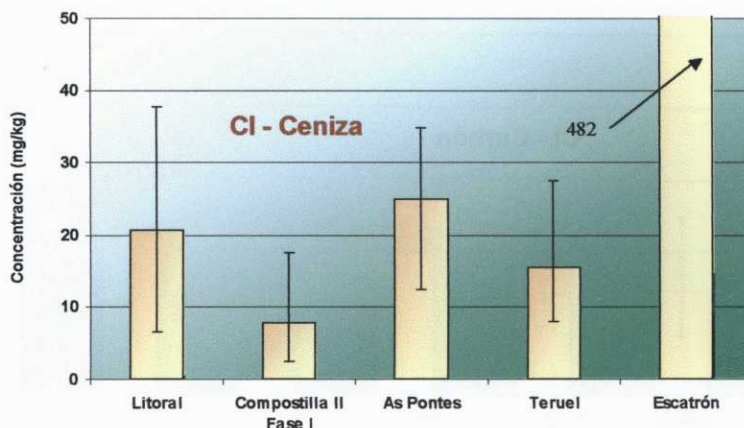
**Figura 1.- Nivel medio y rango de concentración del cloro en el carbón.**

Dentro de las centrales térmicas convencionales, los niveles de cloro encontrados en la ceniza oscilan entre los 7.8 mg/kg de la Fase I de Compostilla II y los 24.9 mg/kg de la central de As Pontes (figura 2). En la Fase II de la central de Compostilla II, sorprendentemente, no se ha encontrado ninguna muestra que superase los límites de detección, algo para lo que no se ha encontrado explicación.

La central de Escatrón presenta una concentración de cloro en la ceniza muy superior a la de las centrales convencionales (482 mg/kg). El hecho de que el carbón empleado sea el de mayor concentración en cloro no explica en su totalidad una diferencia tan grande. Al igual que ocurre con algunos de los metales traza, la caliza añadida al carbón para facilitar la retención del azufre, captura gran parte del cloro, que de otro modo sería emitido por chimenea en forma de cloruro de hidrógeno o distintos cloruros metálicos.



En la bibliografía consultada, tan sólo se ha encontrado una referencia en la que ofrezcan el nivel de cloro en la ceniza, pero no dicen la concentración que presentaba en el carbón, Obrusnik y col. (1989) caracterizan una ceniza que presenta 75 mg/kg de cloro.



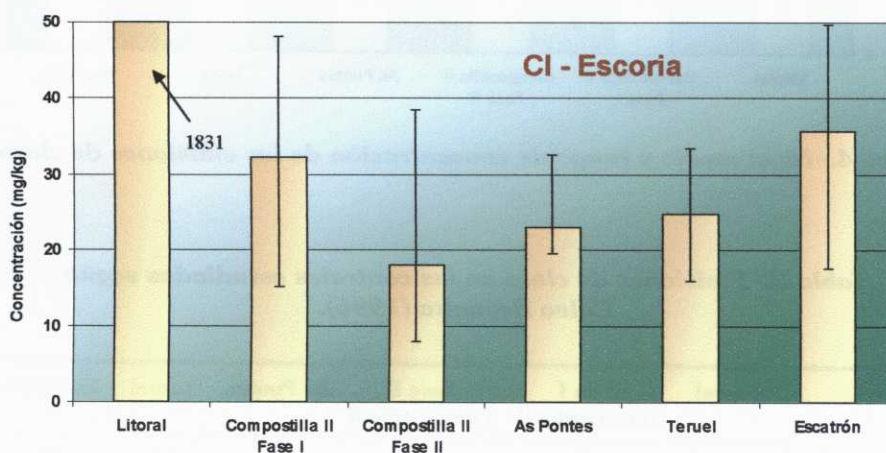
**Figura 2.- Nivel medio y rango de concentración del cloro en la ceniza.**

En la figura 3, se puede observar como al margen de Litoral, Escatrón es la central que presenta una mayor concentración de cloro en la escoria, con un valor de 35.7 mg/kg, un nivel similar al del resto de las centrales. La gran volatilidad del cloro, provoca en todas las centrales que en la escoria tan sólo se quede retenido un resto mínimo.

La Fase II de la central de Compostilla II presenta la escoria con una menor concentración de cloro con 18 mg/kg (figura 3), As Pontes, Teruel, y la Fase I de Compostilla II presentan concentraciones similares, siempre menores de 40 mg/kg. Se escapa a este comportamiento la central de Litoral, con una concentración de 1831 mg/kg en la única muestra de la que se dispone. Esta concentración, en apariencia excesivamente grande, tiene su explicación en el hecho de que la central de Litoral está pegada al mar y se emplea este agua en distintos procesos de la central, entre ellos la circulación de agua fresca en el

tanque de recogida de escorias. Por ello, los inquemados de la caldera al caer al escoriador, recogen el cloro del agua de mar.

En la bibliografía tan sólo se encuentra una referencia que presenta la concentración de cloro en la escoria. Kauppinen y Pakkanen (1990) presentan un valor sorprendentemente alto en la escoria, ya que partiendo de un carbón con 1200 mg/kg recogen una escoria con 6400 mg/kg de cloro. Esta cifra es excesivamente alta y tan sólo una circunstancia anormal como la descrita para la central de Litoral, podría explicar una concentración tan alta, aunque en el artículo no se menciona.



**Figura 3.- Nivel medio y rango de concentración del cloro en la escoria.**

La concentración de cloro en la emisión es similar en todas las centrales térmicas convencionales, en torno a los 7 mg/m<sup>3</sup>N (figura 4). La central térmica de Escatrón presenta una media algo superior con 18.8 mg/m<sup>3</sup>N.

En la bibliografía no se han podido encontrar muchas referencias en las que detallen las emisiones de cloro. Janssen y col. (1985), presentan los resultados obtenidos en el estudio de dos centrales térmicas, observando una emisión de cloro de 76 y 77 mg/m<sup>3</sup> empleando un carbón con 840 mg/kg. En la tabla II se

muestran los resultados obtenidos por Calvo Revuelta (1996), en un estudio realizado en las mismas centrales que esta memoria.

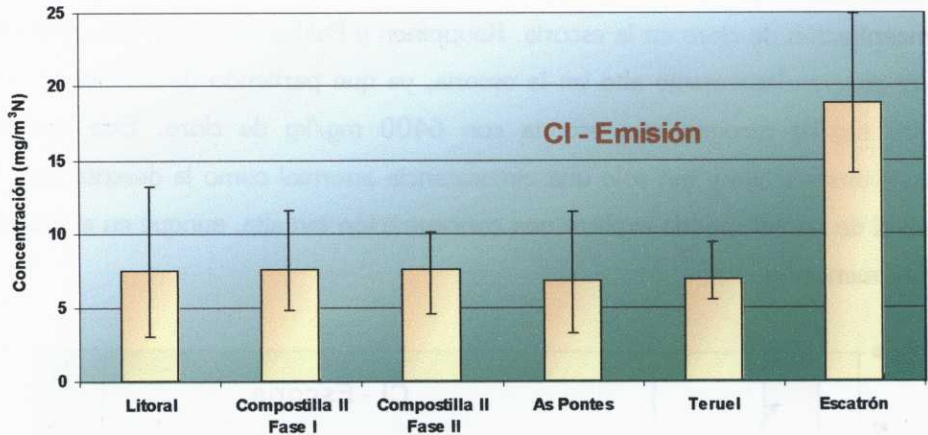


Figura 4.- Nivel medio y rango de concentración de las emisiones de cloro.

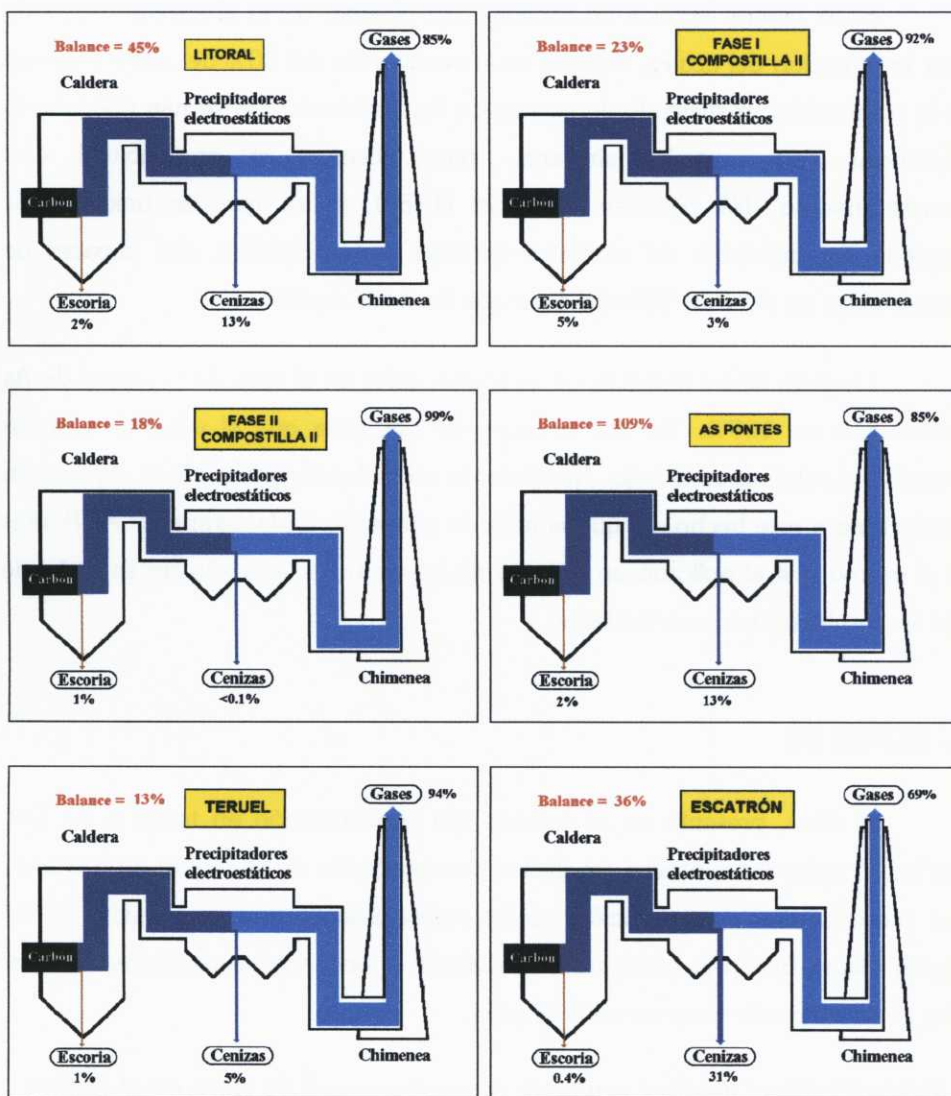
Tabla II.- Emisiones de cloro en las centrales estudiadas según Calvo Revuelta (1996).

	Litoral	Fase I Compostilla II	Fase II Compostilla II	As Pontes	Teruel	Escatrón
Cl (mg/m³N)	35	57	116	11	11	18

Comparando los niveles encontrados en los dos estudios, se puede observar, como los resultados obtenidos en las centrales térmicas de As Pontes, Teruel y Escatrón son similares, mientras que en la central térmica de Litoral y las dos fases de Compostilla II Calvo Revuelta (1996) presenta niveles notablemente superiores. No se pueden comparar las concentraciones del carbón empleado, ya que Calvo Revuelta (1996) no aporta ese dato.

En la figura 5 se presenta la distribución relativa del cloro entre las diferentes salidas, donde se puede observar como la gran volatilidad de este elemento, provoca que sea emitido casi en su totalidad en la fase gas.





**Figura 5.- Balances de cloro en las diferentes centrales.**

La distribución observada en las centrales térmicas convencionales estudiadas, coincide con la bibliografía consultada, donde siempre indican que el porcentaje de cloro emitido es superior al 90% [Klein y col., (1975); Janssen y col., (1985) y Meij y col., (1986)].

En la central térmica de Escatrón, se observa como el sistema diseñado para la retención del azufre, captura en la ceniza más del 30% del cloro presente en la combustión, reduciendo de este modo las emisiones. No se han encontrado referencias con centrales similares, para observar si es habitual este comportamiento. No obstante Gutberlet (1984), indica que las unidades de desulfuración instaladas en centrales térmicas convencionales, son capaces de retener entre un 90 y un 99% del cloro que iba a ser emitido.

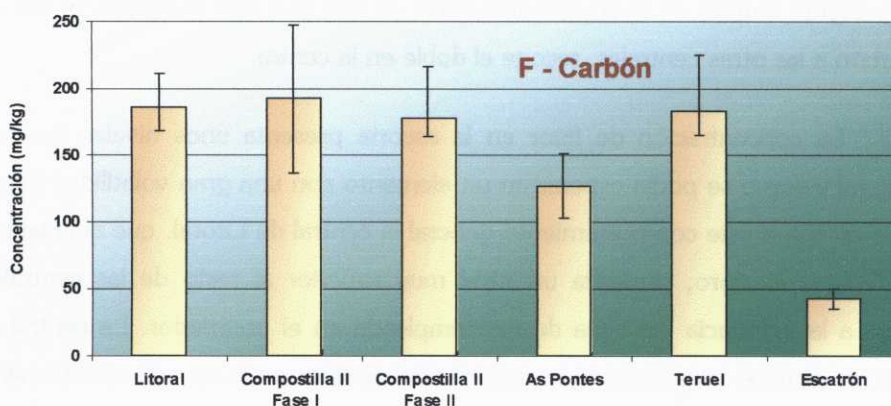
El ajuste de los balances no es bueno, salvo en el caso de la central de As Pontes con un 109%. Tal vez la causa de ésto, sea que el valor de emisión obtenido es relativamente bajo. No obstante no se ha encontrado una explicación satisfactoria a este hecho, ya que el método empleado en la central de As Pontes es el mismo que el aplicado en el resto de las centrales, por ello no se entiende que los resultados no sean similares.

### **3.- FLÚOR (F)**

El flúor, presenta en el carbón, una concentración en torno a los 200 mg/kg en todas las centrales estudiadas con excepción de la central de Escatrón, que presenta una concentración notablemente inferior con una media de 54 mg/kg (figura 6). En la bibliografía consultada se encuentran resultados similares tal y como se puede observar en la tabla III.

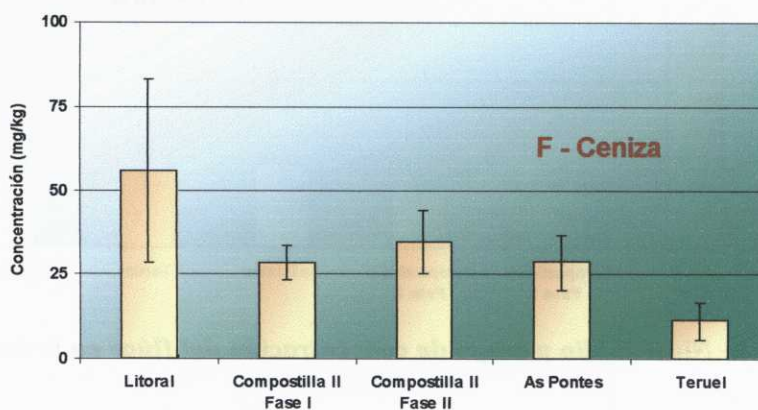
**Tabla III.- Nivel medio y rango de concentraciones de cloro en el carbón encontrados en la bibliografía.**

	<b>Tipo de carbón</b>	<b>País</b>	<b>Concentración (mg/kg)</b>
Janssen y col. (1985)	Varios	Holanda	51 - 150
Godbeer y Swaine (1987)	Varios	Australia	119 (15 - 458)
Foscolos y col. (1989)	Lignitos	Grecia	35 - 258
Swaine (1990)	Varios	Todo el mundo	150 (20 - 500)
Martínez Tarazona y col. (1994)	Varios	España (Asturias)	22 - 582



**Figura 6.- Nivel medio y rango de concentración del flúor en el carbón.**

La concentración de flúor en la ceniza, oscila entre los 12 mg/kg de la central de Teruel y los más de 50 mg/kg de la central de Litoral (figura 7). En la central de Escatrón no se encontró ninguna muestra que superase el límite de detección.

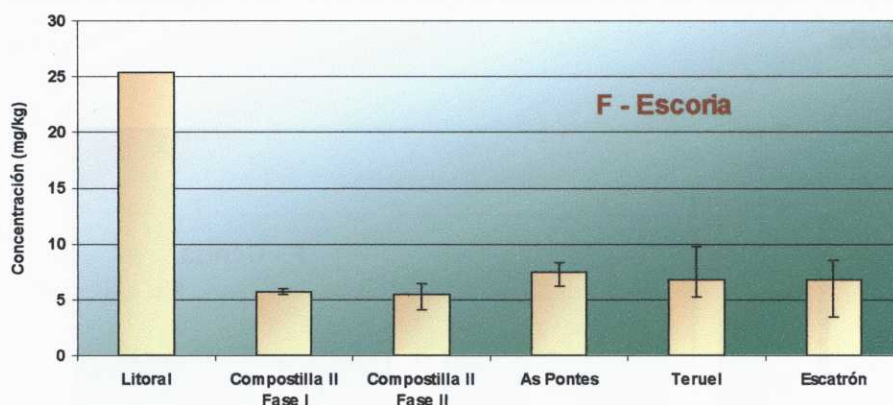


**Figura 7.- Nivel medio y rango de concentración del flúor en la ceniza.**

En la bibliografía no se ha encontrado ninguna referencia en la que se indiquen las concentraciones de flúor en la ceniza y en la escoria, por lo que estos resultados no pueden compararse. No obstante, hay que destacar la concentración

que presenta el flúor en la central de Litoral, ya que con una presencia similar en el carbón a las otras centrales, recoge el doble en la ceniza.

La concentración de flúor en la escoria presenta unos niveles bastante bajos, tal y como se podía esperar en un elemento con una gran volatilidad (figura 8). Se escapa a este comportamiento general la central de Litoral, que al igual que sucedía con el cloro, presenta un nivel muy superior al resto de las centrales, debido a la influencia del agua de mar empleada en el escoriador. La central de Escatrón, aunque presenta una concentración de flúor en la escoria relativamente baja, si la comparamos con el nivel presente en el carbón se puede observar que sufre una retención importante en este residuo, superior al resto de las centrales. Se supone nuevamente, que la caliza añadida a la mezcla de combustión con el fin de inmovilizar los óxidos de azufre producidos, también retiene en gran medida el fluoruro de hidrógeno presente en los gases de emisión.

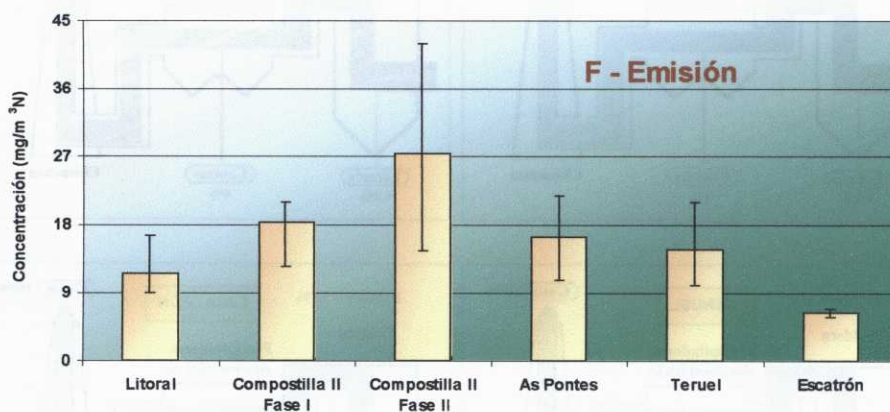


**Figura 8.- Nivel medio y rango de concentración del flúor en la escoria.**

La emisión de flúor observada, oscila entre los 27 mg/m<sup>3</sup>N de la fase II de Compostilla II y los 6.3 mg/m<sup>3</sup>N de la central de Escatrón (figura 9). Janssen y col. (1985) presentan una emisión de 3 - 3.2 mg/m<sup>3</sup>N partiendo de carbones, con concentraciones comprendidas entre 51 y 150 mg/kg de flúor. Calvo Revuelta



(1996) encuentra una emisión similar, donde tan sólo las dos fases de Compostilla II presentan en su estudio una concentración algo inferior (tabla IV).

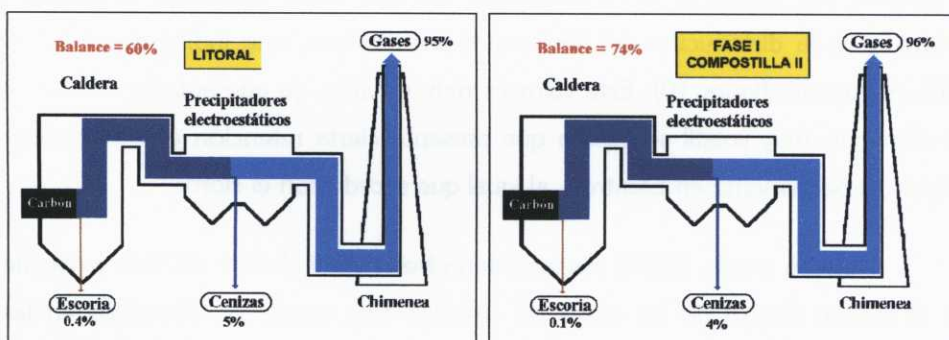


**Figura 9.- Niveles y rango de concentración de las emisiones de flúor.**

**Tabla IV.- Emisiones de flúor en las centrales estudiadas según Calvo Revuelta (1996).**

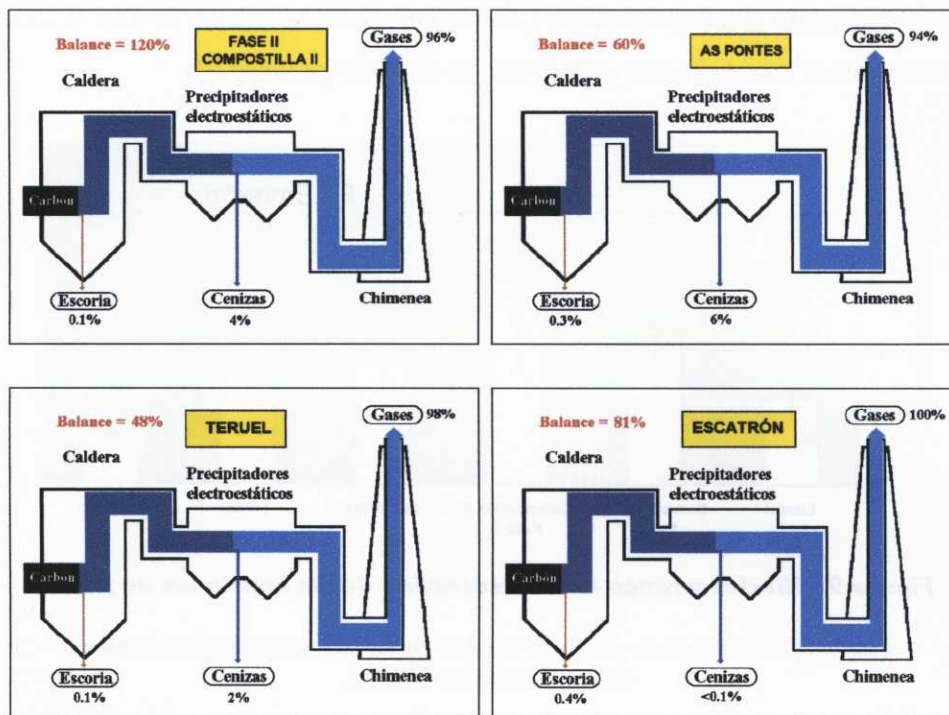
	Litoral	Fase I Compostilla II	Fase II Compostilla II	As Pontes	Teruel	Escatrón
<b>F (mg/m³)</b>	7.2	6.1	14.5	17.5	21.3	3.5

En la figura 10, se presentan las figuras correspondientes a los balances realizados para el flúor en las centrales estudiadas, donde se puede observar, como en todos los casos la emisión supone más del 90% de la salida del flúor del ciclo de las centrales.



**Figura 10.- Balances de flúor en las diferentes centrales (continúa).**





**Figura 10.- Balances de flúor en las diferentes centrales.**

Tal y como se ha comentado en el capítulo de preparación de las muestras, el método empleado para la extracción del flúor de las muestras sólidas no es completo, ya que parte puede estar presente en forma de sales insolubles y no sería determinado. Ésto puede hacer que la presencia de flúor en la ceniza y en la escoria, sea mayor de lo determinado. De este modo cambiaría el resultado obtenido en la distribución del flúor entre sus residuos, que indica que más del 90% es emitido (figura 10). Este valor es muy elevado, ya que aunque el flúor es un elemento muy volátil se espera que presente cierta retención en los residuos sólidos, especialmente en Escatrón, al igual que sucede con el cloro.

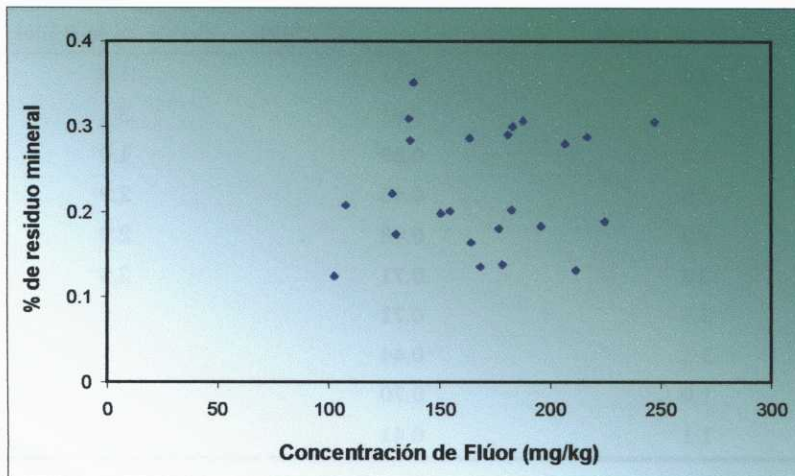
Janssen y col., (1985) encuentran entre el 66 y el 69% del flúor presente en el carbón dentro de los gases de emisión. Los resultados obtenidos en las centrales estudiadas se presentan en la tabla V.

**Tabla V.- Porcentaje de flúor emitido respecto a la concentración determinada en el carbón.**

	Litoral	Fase I Compostilla II	Fase II Compostilla II	As Pontes	Teruel	Escatrón
%F emitido	57	68	112	58	47	80

En la tabla V, se puede observar como los resultados obtenidos, ofrecen un porcentaje de emisión respecto a la concentración en el carbón similar al presentado por Janssen y col. (1985), con la excepción de la Fase II de Compostilla II, que presenta un pequeño desajuste en el balance. Se puede suponer que el resto hasta el 100% del flúor presente en el carbón se recoge en la ceniza y la escoria.

Una cuestión que se plantea en toda la bibliografía consultada, es el saber como está asociado el flúor en el carbón. En la introducción se ha mencionado que en ocasiones aparece una clara asociación con la fase mineral del carbón y ésta presenta una gran relación con la concentración de flúor. En la figura 11 se muestra como en el caso de los carbones estudiados no se observa ninguna relación entre el contenido de flúor y el porcentaje de residuo mineral.



**Figura 11.- Relación entre el contenido de flúor y el residuo mineral en los carbones estudiados.**

En la figura anterior, se han introducido las muestras de carbón recogidas en las centrales térmicas estudiadas, con la excepción de Escatrón, ya que la mezcla de alimentación de esta central, tiene en su composición una cantidad notable de caliza que alteraría el resultado. Posiblemente, para que la relación entre residuo mineral y contenido de flúor en el carbón, se pueda observar de un modo claro, sea necesario un mayor número de muestras y de muy distintas características para así tener un rango más amplio de resultados.

Finkelman (1988), sugiere que el modo de aparición del flúor en el carbón no está claro, probablemente se deba a asociaciones con distintos minerales, entre los que destaca la fluoroapatita  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3 (\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})]$ .

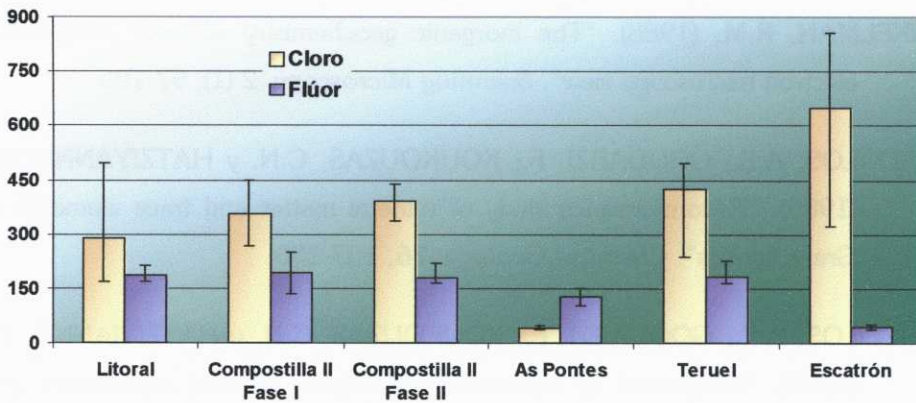
Si todo el flúor presente en el carbón estuviese como fluoroapatita, la relación entre las concentraciones de fósforo y flúor (P/F) daría un cociente de 4.9 [Davidson (1996)]. En la tabla VI se presentan los resultados obtenidos por Godbeer y col. (1994) en carbones de Canadá, Martínez Tarazona y col. (1994) en carbones asturianos y los resultados obtenidos en este estudio en el carbón empleado en la central térmica de As Pontes.

**Tabla VI.- Relación entre la concentración de fósforo y la de flúor (P/F).**

Godbeer y col. (1994)	Martínez Tarazona y col. (1994)	Carbón de As Pontes
3.0	0.41	1.9
2.8	0.61	3.1
1.0	0.50	1.0
2.5	0.45	2.9
1.3	0.48	2.9
3.3	0.71	2.3
3.5	0.71	
3.3	0.44	
1.0	0.70	
1.1	0.41	

Se puede observar como hay un exceso de flúor, para que la relación se ajuste al valor de 4.9. Por tanto se puede deducir que la presencia de flúor en el carbón no se debe tan sólo a la fluoroapatita, sino que tiene más orígenes.

En el carbón empleado en la central de As Pontes también se da la curiosidad de que hay más flúor que cloro. Normalmente, la presencia en el carbón de cloro suele ser varias veces superior a la concentración de todos los halógenos [Davidson (1995)], algo que también ocurre con el carbón empleado en el resto de las centrales térmicas estudiadas, tal y como se puede observar en la figura 12. Dentro de la bibliografía consultada, tan sólo Foscolos y col. (1989) encuentran algunas muestras de carbón con una mayor concentración de flúor que de cloro.



**Figura 12.- Comparativa entre las concentraciones de cloro y flúor en el carbón de las centrales térmicas estudiadas.**

#### **4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- CALVO REVUELTA, C. (1996). "Caracterización de 37 compuestos en las emisiones de centrales térmicas". Informe final. Departamento de Química Analítica. Universidade da Coruña.
- COLES, D.G.; RAGAINI, R.C.; ONDOV, J.M.; FISHER, G.L.; SILBERMAN, D. y PRENTICE, B.A. (1979). "Chemical studies of stack fly ash from a coal fired power plant". *Environmental Science & Technology*, 13, nº4, 455-459.
- DAVIDSON, R.M. (1996). "Chlorine and other halogens in coal. Perspectives". Ed. IEA Coal Research. London.
- FINKELMAN, R.M. (1988). "The inorganic geochemistry of coal: a scanning electron microscopy view". *Scanning Microscopy*. 2 (1), 97-105.
- FOSCOLOS, A.E.; GOODARZI, F.; KOUKOUZAS, C.N. y HATZIYANNIS, G. (1989). "Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites". *Chemical Geology*. 76, 107-130.
- FOSCOLOS, A.E.; GOODARZI, F.; KOUKOUZAS, C.N. y HATZIYANNIS, G. (1998). "Assesment of environmental impact of coal exploration and exploitation in the Drama Basin, Northeastern Greek - Macedonia". *Energy Sources*. 20, 795-820.
- GODBEER, W.C. y SWAINE, D.J. (1987). "Fluorine in australian coals". *Fuel*. 66, 794-798.
- GODBEER, W.C.; SWAINE, D.J. y GOODARZI, F. (1994). "Fluorine in canadian coals". *Fuel*. 73 (8), 1292-1293.
- GOODARZI, F. (1987). "Elemental concentrations in Canadian coals. 2. Byron Creek collieries, British Columbia". *Fuel*. 66, 250-254.

- GUTBERLET, H. (1984). "Measurement of heavy metal removal by a flue gas desulfuration plant working by the lime scrubbing method". Research report ENV-492-D (B), Luxemburgo, Comission of the European Communities.
- HART, B.R.; POWELL, M.A.; SAHU, K.C.; TRIPATHY, S. y FYFE, W.S. "Mineralogy and geochemistry of coals from the Gevra mine, Korba Madhya Pradesh, India" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. "Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science". Ed. Elsevier. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 155-158.
- HODGES, N.J.; LADNER, W.R. y MARTIN, T.G. (1983). "Chlorine in coal: a review of its origin and mode of occurrence". *Journal of the Institute of Energy*. 56, 158-169.
- JANSSEN, L.H.J.M.; MELJ, R.; KOOLJ, Van der J.; SLUYS, Van der J.L.G. y SIEPMAN, F.G.C. (1985). "Investigation of emission of air polluting components by the coal fired units 41, 51, 81 og the Amer power station in the weeks 37 and 38 in 1984). 5384 - 85 MOL Arnhem (Holanda), KEMA.
- JIMÉNEZ, A.; MARTÍNEZ TARAZONA, M.R. y SUÁREZ RUIZ, I. (1999). "The mode of occurrence and origin of chlorine in Puertollano coals (Spain)". *Fuel*. 78, 1559-1565.
- KAUPPINEN, E.I. y PAKKANEN, T.A. (1990). "Coal combustion aerosols: A field study". *Enviromental Science & Technology*. 24, 1811-1818.
- KLEIN, D.H.; ANDREN, A.W.; CARTER, J.A.; EMERY, J.F.; FELDMAN, C.; FULKERSON, W.; LYON, W.S.; OGLE, J.C.; TALMI, Y.; Van HOOK, R.I. y BOLTON, N. (1975). "Pathways of thirty seven trace elements

through coal fired power plant". *Environmental Science & Tecnology*, 9, nº10, 973-979.

MARTÍNEZ TARAZONA, M.R. y CARDÍN, J.M. (1990). "Chlorine in asturian coals". *Journal of Coal Quality*. 9 (2), 66-70.

MARTÍNEZ TARAZONA, M.R.; SUÁREZ FERNÁNDEZ, G.P. y CARDIN, J.M. (1994). "Fluorine in asturian coals". *Fuel*, 73 (7), 1209-1213.

MEIJ, R.; JANSSEN, L.H.J.M.; KOOLJ, Van der J. (1986). "Air pollutant emissions from coal fired power stations". *Kema Scientific and Technical Reports*. 4 (6), 51-69.

OBRUSNIK; STARKOVA, B. y BLAZEK, J. (1989). "Composition and morphology of stack emissions from coal and oil fuelled boilers". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 133 (2), 377-390.

SPEARS, D.A. y ZHENG, Y. (1999). "Geochemistry and origin of elements in some UK coals". *International Journal of Coal Geology*. 38, 161-179.

SWAINE, D.J. (1990). "Trace elements in coal". Ed. *Butterworth and Co. Ltd.* London.

VASSILEV, S.V.; ESKENAZY, G.M. y VASSILEVA, C.G. (2000). "Contents, modes of ocurrence and origin of chlorine and bromine in coal". *Fuel*. 79, 903-921.

## **Capítulo VIII**

### **Determinación de cianuros**

---

<b>1.- INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>271</b>
<b>2.- EL CIANURO DE HIDRÓGENO COMO PRECURSOR DE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO .....</b>	<b>272</b>
<b>3.- RESULTADOS .....</b>	<b>276</b>
<b>4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>280</b>





## **1.- INTRODUCCIÓN**

Hasta ahora, se han tratado elementos en los cuales, el objeto de su estudio, era el observar su comportamiento en el ciclo de una central térmica. Con ello, se conoce cuales son las emisiones gaseosas o de partículas, o cuanto se recoge en la ceniza o en la escoria. Con todo esto, se obtiene información importante para la protección del medio ambiente.

El análisis de los compuestos de cianuro, se realiza con un doble objetivo, por una parte son compuestos de una toxicidad elevada, que conviene tener caracterizados y conocer sus niveles en los gases de emisión de las chimeneas. Al mismo tiempo, la importancia de su estudio presenta un interés añadido, debido a la información que se obtiene sobre cuáles son las condiciones de oxidación - reducción en la combustión del carbón en la caldera y ver cómo evolucionan los gases en su camino hacia la expulsión por chimenea, sobre todo si tenemos en cuenta que los compuestos de cianuro son uno de los principales precursores en la formación de los óxidos de nitrógeno.

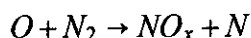
En la bibliografía no se ha encontrado ninguna referencia donde se ofrezcan datos de emisión o se realice un estudio en una central térmica. Tan sólo se han encontrado estudios realizados en simuladores de calderas a nivel de laboratorio, donde se queman carbones de diseño. Esto puede dar una indicación aproximada de lo que puede suceder en una central convencional, que en ocasiones puede distar bastante del comportamiento real.

## **2.- EL CIANURO DE HIDRÓGENO COMO PRECURSOR DE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO.**

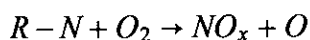
Uno de los principales problemas asociados a la combustión del carbón es la formación de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), que se ha demostrado que están implicados en la formación de lluvia ácida y smog fotoquímico.

Con carácter general, se han identificado dos grandes rutas en la formación de  $\text{NO}_x$ :

- 1.- La fijación de nitrógeno atmosférico por reacciones en las que se ven implicados radicales libres.



- 2.- La conversión en  $\text{NO}_x$  del nitrógeno presente en el mismo carbón.



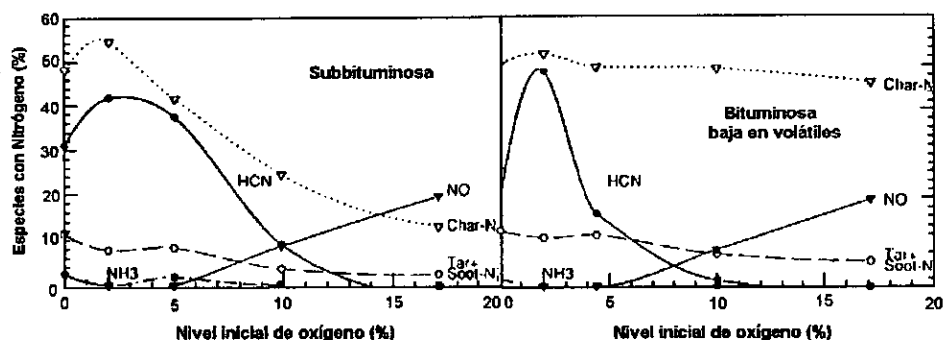
La primera ruta es sensible a la temperatura y se controla con relativa eficiencia en los modernos hornos de combustión de carbón por combustión en etapas. La otra fuente de  $\text{NO}_x$  en la combustión del carbón, que es el nitrógeno presente en él, está menos estudiada [Nelson y col., 1991].

En el carbón hay grandes cantidades de nitrógeno, normalmente entre el 0.5 y el 1.5%, que, con carácter general, aparece principalmente en estructuras de tipo pirrólico, representando un 50 - 60% del total del nitrógeno presente en el carbón. Además, también se encuentra nitrógeno en formas piridínicas y nitrógeno cuaternario, donde, la proporción de formas piridínicas se incrementa al aumentar la proporción de carbono en el carbón, mientras que el nitrógeno cuaternario disminuye. Por contra en carbones de bajo rango como los lignitos, por presentar éstos una menor aromatización, el nitrógeno suele aparecer en cadenas lineales formando grupos funcionales como las aminas [Kopsel y Halang, 1996].

El nitrógeno presente en el carbón es emitido en la combustión en forma de óxidos ( $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ). El cianuro de hidrógeno (HCN) es un intermedio de reacción en la formación de estos óxidos de nitrógeno, por tanto, se observa su presencia en las primeras etapas de la emisión de gases.

Su elevada reactividad, así como las condiciones oxidantes de la mezcla de gases de emisión, provoca que su concentración vaya disminuyendo a medida que avanzamos por los conductos de emisión.

Así en la figura 1 [Niksa y Cho, 1996], se puede observar, como cuando se incrementa el porcentaje de oxígeno, la concentración de HCN disminuye, al tiempo que aumenta la de NO, tanto para una hulla subbituminosa (izquierda) como para una hulla baja en volátiles (derecha).



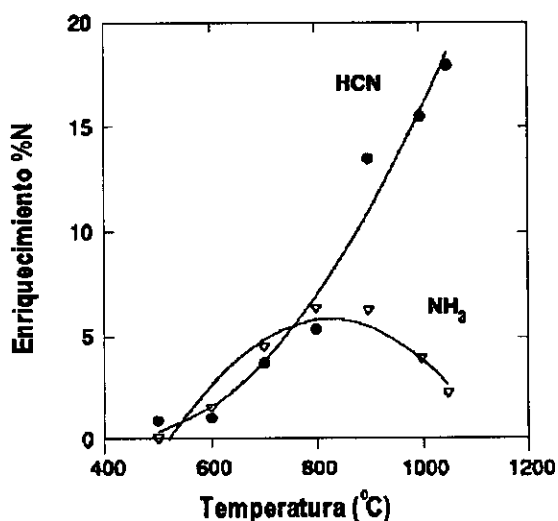
**Figura 1.- Relación entre los contenidos de HCN, NO y  $\text{O}_2$  en una hulla subbituminosa y otra bituminosa baja en volátiles [Niksa y Cho, 1996].**

El cianuro de hidrógeno, es la especie nitrogenada predominante, junto con el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), en los primeros instantes de la pirólisis del carbón [Nelson y Kelly, 1993], pero en un principio no estaba claro si se emitían los dos al tiempo o en qué medida el  $\text{NH}_3$  era producto de la hidrogenación del HCN.

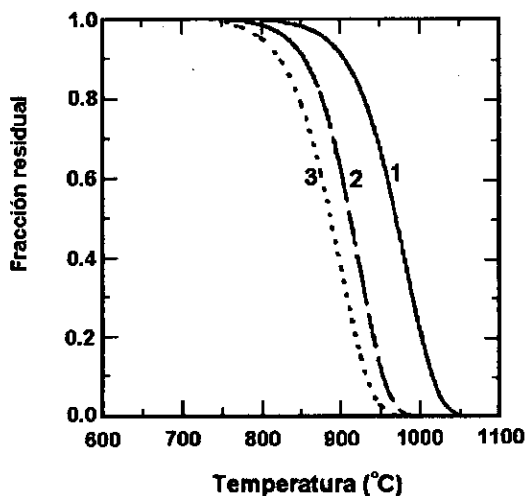
Basilakis y col. (1993) y Wójtowicz y col. (1996) observaron que el HCN aparece a temperaturas más bajas que el  $\text{NH}_3$ , y que éste sólo empieza a

detectarse cuando se libera el hidrógeno presente en el carbón. Así sugieren que el hidrógeno molecular reacciona con el HCN para formar el  $\text{NH}_3$  que posteriormente por oxidación formará los óxidos de nitrógeno. Otros estudios [Mackie y col., 1990] destacan que la descomposición pirolítica de pirroles y piridinas provocan emisiones de HCN y no de  $\text{NH}_3$ .

Nelson y col. (1992) realizan experiencias de pirólisis de carbón a distintas temperaturas. En la figura 2, se puede observar como las emisiones de HCN se incrementan con la temperatura, mientras que la emisión de  $\text{NH}_3$  es máxima a una temperatura de 850 °C, disminuyendo a partir de ésta. Al tiempo se puede observar en la figura 3 [Li y col., 1998] como los grupos piridínicos y pirroles se descomponen térmicamente a las temperaturas a las que se forma el HCN.



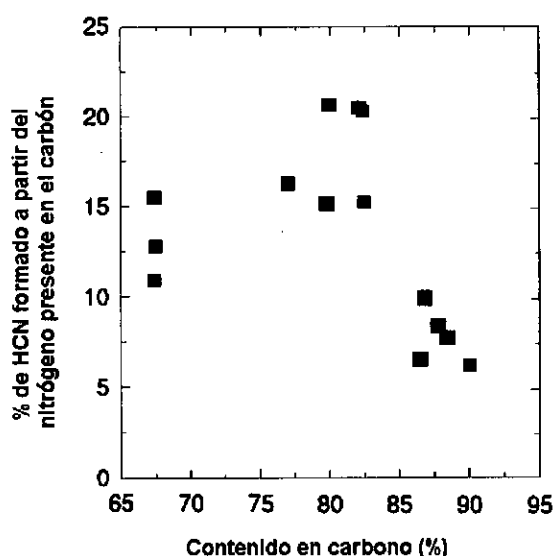
**Figura 2.- Enriquecimiento de HCN y  $\text{NH}_3$  como función de la temperatura de pirólisis del carbón [Nelson y col., 1992].**



**Figura 3.- Descomposición térmica de compuestos nitrogenados: Curva 1: piridina; Curva 2: 2,2-picolina y Curva 3: pirrolidina [Li y col., 1998].**

Li y col. (1996) presentan un estudio, en el que se observa el distinto enriquecimiento en las emisiones de HCN en función del porcentaje de carbono en los carbones, a la misma temperatura de pirólisis (1000 °C). En la figura 4, queda clara la dependencia con el rango de maduración del carbón. Así, se observa como los carbones con un contenido en carbono entre el 75% y el 85% son los que presentan un mayor enriquecimiento en las emisiones de HCN, siendo menor para el resto.

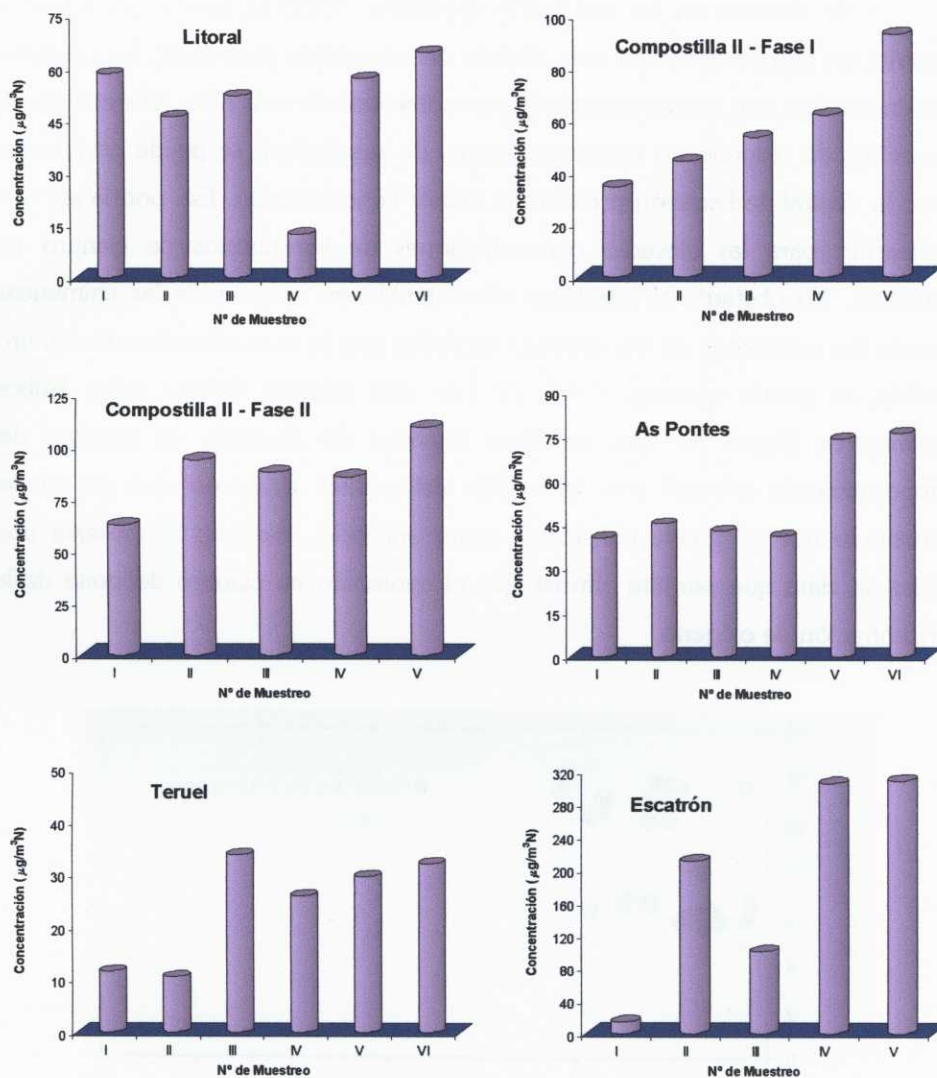
Por tanto, se puede decir que el HCN presente en la emisión de chimenea es un resto no oxidado de unas primeras etapas de combustión, en las cuales las condiciones son notablemente más reductoras. Pese a la importancia que tiene el poder determinar las emisiones de un compuesto tan tóxico y que además puede aportar información acerca de las condiciones reductoras u oxidantes de los gases de chimenea, no se han encontrado referencias con las que poder comparar los resultados obtenidos en este estudio.



**Figura 4.- Enriquecimiento de HCN en la pirólisis de carbones a 1000 °C en función del contenido en carbono del carbón [Li y col., 1996].**

### 3.- RESULTADOS

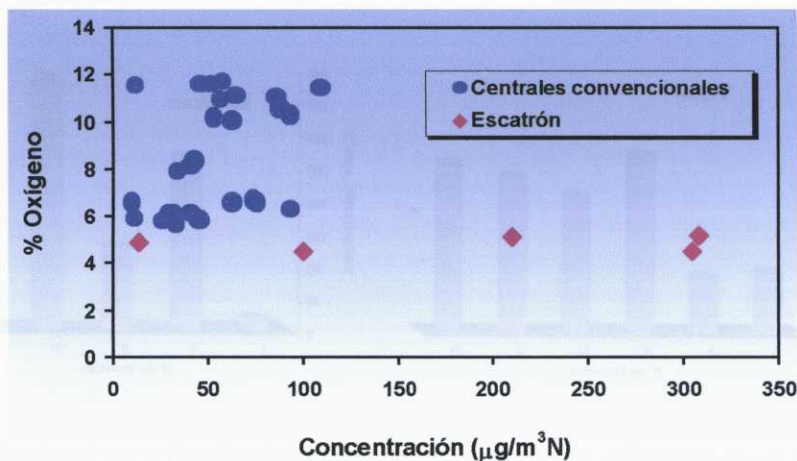
En la figura 5 se pueden observar los resultados obtenidos en los muestreos realizados en las diferentes centrales. Como no se ha encontrado en la bibliografía ninguna referencia, en la que se presenten valores de emisión de cianuro en centrales térmicas, se presentan todos los resultados obtenidos, donde se puede observar una gran variación entre los distintos muestreos. En particular, el cuarto muestreo de la central térmica de Litoral, los dos primeros de la central de Teruel y el primero de la central de Escatrón se alejan del comportamiento habitual, en comparación con los otros muestreos realizados en las mismas centrales.



**Figura 5.- Resultados obtenidos en la medida de cianuro en la emisión de las diferentes centrales térmicas.**

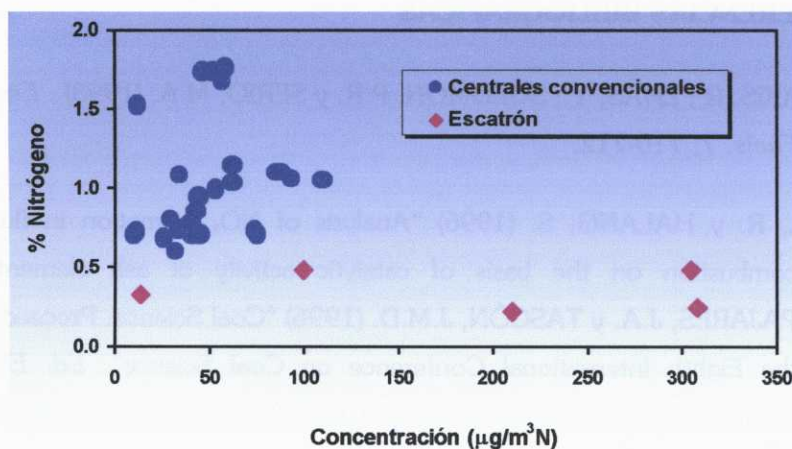


Se observa en los resultados obtenidos, como la central de Escatrón presenta un comportamiento muy distinto del observado para todas las centrales convencionales, con unas concentraciones notablemente más altas. Observando el porcentaje de oxígeno en chimenea (anexo de resultados), se puede comprobar como la central de Escatrón presenta la menor concentración. Esa podría ser una explicación para las elevadas concentraciones de compuestos de cianuro en chimenea. No obstante al relacionar el contenido en oxígeno de las chimeneas durante los muestreos en las distintas centrales con la concentración de cianuro medida, se puede observar como no hay una relación directa entre ambos parámetros (figura 6). Las muestras tomadas en Escatrón se apartan del comportamiento general con excepción del primer muestreo que ya se ha comentado que se puede considerar como anómalo. Pero no se observa una tendencia clara que permita afirmar que el contenido en cianuro depende de la concentración de oxígeno.



**Figura 6.- Relación entre el contenido de oxígeno en chimenea y la concentración de cianuro medida.**

Tampoco se ha encontrado una tendencia clara, al relacionar el contenido en nitrógeno del carbón y la concentración en cianuro en chimenea, tal y como se puede comprobar en la figura 7.



**Figura 7.- Relación entre el contenido de nitrógeno en el carbón y la concentración de cianuro medida.**

Otra posible explicación al comportamiento presentado por la central térmica de Escatrón, viene dada por las características de la caldera, en la cual la combustión, se hace bajo unas condiciones de presión muy superiores a las centrales térmicas convencionales, lo cual puede favorecer la formación de cianuros o que esta presión influya haciendo que presenten una menor propensión a romperse para formar los óxidos de nitrógeno, por lo que se siguen detectando en la chimenea. También es posible, que la temperatura de combustión muy inferior a las centrales térmicas convencionales, no provoque la ruptura del enlace del grupo ciano.

También puede influir algo el pequeño tamaño de la chimenea de Escatrón, ya que cuando los gases llegan al punto de muestreo, han tenido menos recorrido que en el resto de las centrales y por tanto, menor tiempo de reacción. Por tanto pese a que las condiciones de chimenea son oxidantes al igual que en el resto de las centrales, no hay tiempo suficiente como para que se oxiden los compuestos emitidos. Se puede decir que los gases que se emiten se presentan en unas proporciones que se asemejan más a la atmósfera de la caldera que en las otras centrales.

#### **4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- BASSILAKIS, R.; ZHAS, Y.; SOLOMON, P.R. y SERIO, M.A. (1993) . *Energy & Fuels*. 7, 710-712.
- KOPSEL, R. y HALANG, S. (1996) "Analysis of NO<sub>x</sub> formation in fluid bed combustion on the basis of catalytic activity of ash elements" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. (1996) "Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science". Ed. Elsevier. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 787-790.
- LI, C.Z.; NELSON, P.F.; LEDESMA, E.B. y MACKIE, J.C. (1996) "An experimental study of the release of nitrogen from coals pyrolyzed in fluidized bed reactors". Twenty sixth symposium (international) on combustion/The Combustion Institute. 3205-3211.
- LI, C.Z.; BUCKLEY, A.N. y NELSON, P.F. (1998) "Effects of temperature and molecular mass on the nitrogen functionality of tars produced under high heating rate conditions" *Fuel*. 77, 157-164.
- MACKIE, J.C.; COLKET, M.B. y NELSON, P.F. (1990) *J. Phys. Chem.* 94, pp. 4099- en LEDESMA, E.B.; LI, C.Z.; NELSON, P.F. y MACKIE, J.C. (1998) "Release of HCN, NH<sub>3</sub> and HNCO from the thermal gas phase cracking of coal pyrolysis tars". *Energy & Fuels*, 12, 536-541.
- NELSON, P.F.; KELLY, M.D. y WORNAT, M.J. (1991) "Conversion of fuel nitrogen in coal volatiles to NO<sub>x</sub> precursors under rapid heating conditions". *Fuel*. 70, 403-407.
- NELSON, P.F.; BUCKLEY, A.N. y KELLY, M.D. (1992) "Functional forms of nitrogen in coals and the release of coal nitrogen as NO<sub>x</sub> precursors (HCN and NH<sub>3</sub>)". Twenty fourth symposium (international) on Combustion/The Combustion Institute. 1259-1267.

- NELSON, P.F. y KELLY, M.D. (1993) "Effects of coal characteristics on the release of coal nitrogen as NO<sub>x</sub> precursors" en MICHAELIAN, K.H. "Coal Science: Proceedings of the seventh International Conference on Coal Science". Ed. Elsevier. 140-143.
- NIKSA, S. y CHO, S. (1996) "Nitrogen species from the oxidative pyrolysis and combustion of various coals" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. (1996) "Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science". Ed. Elsevier. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 775-778.
- WÓJTOWICZ, M.A.; ZHAO, Y.; SERIO, M.A.; BASSILAKIS, R.; SOLOMON, P.R. y NELSON, P.F. (1996) "Modelling of hydrogen cyanide and ammonia release during coal pyrolysis" en PAJARES, J.A. y TASCÓN, J.M.D. "Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science". Ed. Elsevier. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 771-774.



## **Capítulo IX**

### **Conclusiones generales**

---



- Se propone un método de muestreo de gases en emisión de centrales térmicas, basado en el empleo de disoluciones absorbentes (agua Milli-Q y una disolución de peróxido de hidrógeno al 10%), útil para la retención de arsénico, berilio, cadmio, cobalto, cromo, manganeso, níquel, plomo, antimonio, selenio, zinc, cloro, flúor y cianuro.
- Se propone el empleo del método EPA nº29, basado en la retención del mercurio en disoluciones absorbentes (la primera compuesta por un 10% de peróxido de hidrógeno y un 5% de ácido nítrico y la segunda compuesta por un 4% de permanganato potásico y un 10% de ácido sulfúrico) en el muestreo de gases en emisión de centrales térmicas. Si se quiere realizar la determinación conjunta de mercurio con otros elementos, se propone combinar la retención de éste en tubos rellenos de lana de oro y la del resto de elementos en disoluciones absorbentes.
- La extracción con energía de microondas, resulta satisfactoria para la determinación de los metales estudiados en el carbón, ceniza, escoria y filtros de muestreo, obteniéndose recuperaciones comprendidas entre el 60 y el 110%. Con la mezcla de agua regia se consiguen resultados satisfactorios en el carbón, aunque Cr y Mn, necesitan la adición de HF. En el tratamiento de la escoria, más elementos precisan el empleo de la mezcla de agua regia y HF (Co, Cr, Mn y Zn), mientras que en la ceniza, tan sólo los elementos más volátiles (As, Cd, Hg, Sb y Se), ofrecen recuperaciones satisfactorias con el empleo de agua regia. Para el tratamiento de los filtros siempre es necesaria la mezcla de agua regia y HF.
- Se seleccionan las condiciones de análisis para los distintos analitos estudiados en las muestras recogidas en las centrales térmicas, encontrándose resultados satisfactorios con el empleo de: espectrometría de masas con atomización por plasma acoplado por inducción para la determinación de Be, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se y Zn; espectroscopía de absorción atómica acoplada con generación de hidruros para la determinación de As; espectroscopía de



---

absorción atómica acoplada con generación de vapor frío para la determinación de Hg; cromatografía iónica, electroforesis capilar y electrodos selectivos para la determinación de cloro y flúor en distintas matrices y espectroscopia de ultravioleta visible para la determinación de cianuro.

- La aplicación de los métodos seleccionados, permitió evaluar las emisiones de las distintas centrales térmicas, así como caracterizar los residuos sólidos y gaseosos generados. Con ésto, se ha podido estudiar el comportamiento de los distintos elementos en el ciclo de combustión.
- Se ha encontrado que entre los metales estudiados el As, Cr, Mn y Zn presentan la mayor concentración en carbón, ceniza y escoria, aunque siempre a niveles de trazas. Co, Cr y Mn son los elementos que presentan un mayor factor de enriquecimiento en la escoria. Mientras que en la ceniza, son los elementos más volátiles (As, Cd, Pb y Sb) los que presentan una mayor retención.
- Se ha observado cómo el sistema de combustión en lecho fluido, diseñado para la retención del azufre, reduce también las emisiones de los metales estudiados, presentando factores de emisión notablemente inferiores a los obtenidos en calderas convencionales.
- Se ha comprobado que las emisiones de los metales estudiados, están por debajo de las legislaciones vigentes establecidas en los distintos países del mundo.
- Se ha observado, que los niveles de cloro y flúor en los carbones empleados en las centrales térmicas objeto de estudio, son notablemente inferiores a las concentraciones que pueden llegar a causar ciertos problemas de corrosión en los sistemas de circulación de gases de las centrales.

- Los valores de concentración de cianuro en las emisiones de las distintas centrales térmicas, no se han podido comparar con valores legislados o con valores procedentes de estudios similares por no haber encontrado bibliografía al respecto.



***Anexo de resultados***  
***C.T. de Litoral***

---



### Características generales de los muestreos realizados en la C.T. Litoral

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Fecha</b>	21-1-97	19-6-97	19-6-97	16-9-97	2-12-97	2-12-97
<b>Volumen (m³N)</b>	1.17	1.06	0.99	1.16	1.1	1.04
<b>Temperatura (°C)</b>	97	101	99	105	98	102
<b>Presión (mmHg)</b>	757	754	754	755	754	754
<b>O₂ (%)</b>	11.7	11.6	11.6	11.5	10.9	11.1
<b>Carga (MW)</b>	190	200	200	370	200	200-370 (*)

### Características generales del carbón empleado en la C.T. Litoral

	Número de Muestreo			
	I	II y III	IV	V y VI
<b>Poder Calorífico Superior (Kcal/kg) (1)</b>	6479	**	6400	6453
<b>Humedad (%) (2)</b>	6.08	**	4.82	3.51
<b>Cenizas (%) (2)</b>	13.13	**	13.80	13.74
<b>Consumo Específico Bruto (kcal/kWh) (3)</b>	2334	2539	2277	2918

(\*) Durante la realización de este muestreo la potencia subió de 200 a 370 MW.

(\*\*) Muestra no disponible

(1) Según norma ASTM D 1989-93

(2) Según norma ASTM D 5142-90

(3) Dato suministrado por la sección de resultados de la C.T. Litoral

### Análisis elemental del carbón empleado en la C.T. Litoral

	Número de Muestreo			
	I	II y III	IV	V y VI
% Carbono (4)	68.4	**	67.7	68.9
% Hidrógeno (4)	3.56	**	3.26	3.55
% Nitrógeno (4)	1.69	**	1.60	1.74
% Azufre (5)	0.53	**	0.59	0.55
% Oxígeno (6)	6.58	**	8.24	7.95

### Análisis elemental de la ceniza recogida en la C.T. Litoral

	Número de Muestreo			
	I	II y III	IV	V y VI
% Carbono (4)	1.35	**	0.96	4.26
% Hidrógeno (4)	0.03	**	0.02	0.07
% Nitrógeno (4)	0.03	**	0.03	0.08
% Azufre (5)	0.21	**	0.21	0.23

### Análisis elemental de la escoria recogida en la C.T. Litoral

	Número de Muestreo			
	I	II y III	IV	V y VI
% Carbono (4)	**	**	9.81	**
% Hidrógeno (4)	**	**	0.07	**
% Nitrógeno (4)	**	**	0.13	**
% Azufre (5)	**	**	2.98	**

(\*\*) Muestra no disponible

(4) Según norma ASTM D 5373-93

(5) Según norma ASTM D 4239-94

(6) Calculado por diferencia

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la C.T. Litoral expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II y III	IV	V y VI	Media
<b>Arsénico</b>	41.1	**	25.7	27.6	31.5
<b>Berilio</b>	0.47	**	0.46	0.58	0.50
<b>Cadmio</b>	0.16	**	0.16	0.18	0.16
<b>Cobalto</b>	3.44	**	2.85	3.36	3.21
<b>Cromo</b>	9.89	**	8.78	13.3	10.6
<b>Manganeso</b>	67.8	**	43.7	52.7	54.7
<b>Níquel</b>	7.46	**	4.96	5.54	5.99
<b>Plomo</b>	13.7	**	10.3	15.6	13.2
<b>Antimonio</b>	0.18	**	n.d.	0.26	0.15
<b>Selenio</b>	5.99	**	3.77	5.11	4.96
<b>Zinc</b>	26.8	**	n.d.	8.66	17.7

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la C.T. Litoral expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II y III	IV	V y VI	Media
<b>Arsénico</b>	4111	**	2719	***	3415
<b>Berilio</b>	46.9	**	48.3	***	47.6
<b>Cadmio</b>	15.6	**	16.6	***	16.1
<b>Cobalto</b>	344	**	302	***	323
<b>Cromo</b>	989	**	930	***	960
<b>Manganeso</b>	6782	**	4632	***	5707
<b>Níquel</b>	746	**	526	***	636
<b>Plomo</b>	1367	**	1092	***	1229
<b>Antimonio</b>	18.1	**	n.d.	***	9.07
<b>Selenio</b>	600	**	399	***	500
<b>Zinc</b>	2680	**	n.d.	***	1340

(\*\*) Muestra no disponible  
n.d. No detectado



**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la C.T. Litoral expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				Media
	I	II y III	IV	V y VI	
<b>Arsénico</b>	104	**	**	89.0	96.5
<b>Berilio</b>	4.40	**	**	4.20	4.28
<b>Cadmio</b>	0.60	**	**	0.60	0.58
<b>Cobalto</b>	96.2	**	**	38.8	67.5
<b>Cromo</b>	349	**	**	135	242
<b>Manganeso</b>	755	**	**	338	547
<b>Níquel</b>	187	**	**	75.6	132
<b>Plomo</b>	266	**	**	119	193
<b>Antimonio</b>	2.50	**	**	2.80	2.61
<b>Selenio</b>	30.6	**	**	23.2	26.9
<b>Zinc</b>	607	**	**	271	439

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la C.T. Litoral expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				Media
	I	II y III	IV	V y VI	
<b>Arsénico</b>	1155	**	**	***	1155
<b>Berilio</b>	49.3	**	**	***	49.3
<b>Cadmio</b>	6.66	**	**	***	6.66
<b>Cobalto</b>	1074	**	**	***	1074
<b>Cromo</b>	3901	**	**	***	3901
<b>Manganeso</b>	8429	**	**	***	8429
<b>Níquel</b>	2093	**	**	***	2093
<b>Plomo</b>	2972	**	**	***	2972
<b>Antimonio</b>	27.5	**	**	***	27.5
<b>Selenio</b>	342	**	**	***	342
<b>Zinc</b>	6777	**	**	***	6777

(\*\*) Muestra no disponible  
n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la C.T. Litoral expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				Media
	I	II y III	IV	V y VI	
<b>Arsénico</b>	**	**	n.d.	**	n.d.
<b>Berilio</b>	**	**	7.01	**	7.01
<b>Cadmio</b>	**	**	0.79	**	0.79
<b>Cobalto</b>	**	**	27.2	**	27.2
<b>Cromo</b>	**	**	122	**	122
<b>Manganeso</b>	**	**	357	**	357
<b>Níquel</b>	**	**	50.8	**	50.8
<b>Plomo</b>	**	**	15.1	**	15.1
<b>Antimonio</b>	**	**	0.46	**	0.46
<b>Selenio</b>	**	**	3.96	**	3.96
<b>Zinc</b>	**	**	335	**	335

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la C.T. Litoral expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				Media
	I	II y III	IV	V y VI	
<b>Arsénico</b>	**	**	n.d.	**	n.d.
<b>Berilio</b>	**	**	15.4	**	15.4
<b>Cadmio</b>	**	**	1.73	**	1.73
<b>Cobalto</b>	**	**	59.7	**	59.7
<b>Cromo</b>	**	**	268	**	268
<b>Manganeso</b>	**	**	783	**	783
<b>Níquel</b>	**	**	111	**	111
<b>Plomo</b>	**	**	33.2	**	33.2
<b>Antimonio</b>	**	**	1.01	**	1.01
<b>Selenio</b>	**	**	8.68	**	8.68
<b>Zinc</b>	**	**	735	**	735

(\*\*) Muestra no disponible  
n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T.  
Litoral expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	6.73	23.1	35.4	1.61	12.5	1.90	13.6
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0.43	n.d.	n.d.	0.07
<b>Cadmio</b>	0.30	0.19	0.17	0.41	0.16	0.13	0.23
<b>Cobalto</b>	0.22	0.26	0.14	1.77	0.05	11.5	0.49
<b>Cromo</b>	0.52	3.05	0.88	15.1	0.93	4.57	4.17
<b>Manganeso</b>	9.34	2.11	0.52	17.3	1.85	1.13	5.38
<b>Níquel</b>	0.80	1.59	0.69	7.43	0.90	2.23	2.27
<b>Plomo</b>	1.98	0.64	0.59	3.64	0.47	0.14	1.24
<b>Antimonio</b>	n.d.	0.04	n.d.	0.19	n.d.	0.66	0.15
<b>Selenio</b>	0.74	0.90	1.02	5.08	1.50	5.55	2.47
<b>Zinc</b>	10.03	9.63	16.7	29.0	5.90	12.5	14.0

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T.  
Litoral expresada en  $\text{mg}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	7.63	27.3	41.7	1.76	***	***	19.6
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0.47	***	***	0.12
<b>Cadmio</b>	0.34	0.22	0.20	0.45	***	***	0.30
<b>Cobalto</b>	0.24	0.31	0.16	1.93	***	***	0.66
<b>Cromo</b>	0.59	3.59	1.04	16.4	***	***	5.42
<b>Manganeso</b>	10.6	2.49	0.62	18.9	***	***	8.15
<b>Níquel</b>	0.91	1.88	0.82	8.11	***	***	2.93
<b>Plomo</b>	2.25	0.76	0.70	3.97	***	***	1.92
<b>Antimonio</b>	n.d.	0.04	n.d.	0.21	***	***	0.06
<b>Selenio</b>	0.84	1.06	1.21	5.55	***	***	2.16
<b>Zinc</b>	11.4	11.4	19.7	31.7	***	***	18.5

n.d. No detectado

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los valores medios

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T. Litoral expresada en µg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	76.3	250	382	16.6	***	***	181
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	4.47	***	***	1.12
<b>Cadmio</b>	3.43	2.04	1.84	4.22	***	***	2.88
<b>Cobalto</b>	2.45	2.85	1.47	18.2	***	***	6.25
<b>Cromo</b>	5.94	32.9	9.51	155	***	***	50.9
<b>Manganeso</b>	106	22.8	5.60	178	***	***	78.2
<b>Níquel</b>	9.09	17.2	7.48	76.6	***	***	27.6
<b>Plomo</b>	22.4	6.93	6.38	37.5	***	***	18.3
<b>Antimonio</b>	n.d.	0.41	n.d.	1.96	***	***	0.59
<b>Selenio</b>	8.39	9.67	11.0	52.4	***	***	20.4
<b>Zinc</b>	114	104	180	299	***	***	174.0

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T. Litoral expresada en µg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	76.4	n.d.	83.8	**	38.60	49.7
<b>Berilio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	**	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	**	0.34	0.82	0.94	**	0.44	0.63
<b>Cobalto</b>	**	2.42	3.43	1.32	**	0.73	1.98
<b>Cromo</b>	**	10.6	14.8	8.55	**	6.30	10.1
<b>Manganeso</b>	**	15.8	22.6	8.60	**	8.73	13.9
<b>Níquel</b>	**	6.24	13.5	10.1	**	5.97	8.94
<b>Plomo</b>	**	20.7	11.7	13.5	**	9.98	14.0
<b>Antimonio</b>	**	0.65	3.03	0.71	**	1.13	1.38
<b>Selenio</b>	**	1.51	1.98	1.51	**	1.94	1.73
<b>Zinc</b>	**	115	61.6	2737	**	2754	88.3

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

(\*\*\*) No se dispuso de todos los datos precisos para la realización de los cálculos

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los valores medios

**Concentración de metales traça en la fase particulado de la emisión de la C.T. Litoral expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	90.1	n.d.	91.5	**	***	60.6
<b>Berilio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	**	***	n.d.
<b>Cadmio</b>	**	0.4	0.97	1.03	**	***	0.8
<b>Cobalto</b>	**	2.86	4.05	1.45	**	***	2.78
<b>Cromo</b>	**	12.6	17.4	9.34	**	***	13.1
<b>Manganeso</b>	**	18.6	26.60	9.39	**	***	18.2
<b>Níquel</b>	**	7.36	15.9	11	**	***	11.4
<b>Plomo</b>	**	24.4	13.7	14.8	**	***	17.6
<b>Antimonio</b>	**	0.77	3.58	0.78	**	***	1.71
<b>Selenio</b>	**	1.71	2.3	1.78	**	***	1.95
<b>Zinc</b>	**	136	72.7		**	***	69.5

**Concentración de metales traça en la fase particulado de la emisión de la C.T. Litoral expresada en µg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	825	n.d.	864	**	***	563
<b>Berilio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	**	***	n.d.
<b>Cadmio</b>	**	3.67	8.83	9.72	**	***	7.41
<b>Cobalto</b>	**	26.2	37.1	13.6	**	***	25.6
<b>Cromo</b>	**	115	159	88.0	**	***	121
<b>Manganeso</b>	**	170	244	89.1	**	***	167
<b>Níquel</b>	**	67.0	145	104	**	***	106
<b>Plomo</b>	**	223	126	139	**	***	163
<b>Antimonio</b>	**	7.03	32.8	7.36	**	***	15.7
<b>Selenio</b>	**	17.1	21.4	16.3	**	***	18.3
<b>Zinc</b>	**	1242	665		**	***	953

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

(\*\*\*) No se dispuso de todos los datos precisos para la realización de los cálculos

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los valores medios

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la C.T. Litoral expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II y III	IV	V y VI	Media
<b>Cloro</b>	206	**	167	496	290
<b>Flúor</b>	211	**	178	169	186

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la C.T. Litoral expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II y III	IV	V y VI	Media
<b>Cloro</b>	20611	**	17666	51806	30028
<b>Flúor</b>	26454	**	23633	22019	24035

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la C.T. Litoral expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II y III	IV	V y VI	Media
<b>Cloro</b>	17.5	**	6.49	37.9	20.6
<b>Flúor</b>	28.5	**	55.4	83.0	55.6

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la C.T. Litoral expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II y III	IV	V y VI	Media
<b>Cloro</b>	195	**	80.7	457	245
<b>Flúor</b>	318	**	689	1003	670

(\*\*) Muestra no disponible

(\*\*\*) No se dispuso de todos los datos precisos para la realización de los cálculos

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la C.T. Litoral expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II y III	IV	V y VI	Media
<b>Cloro</b>	**	**	1831	**	1831
<b>Flúor</b>	**	**	25.3	**	25.3

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la C.T. Litoral expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II y III	IV	V y VI	Media
<b>Cloro</b>	**	**	4015	**	4015
<b>Flúor</b>	**	**	55.5	**	55.5

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. Litoral expresada en mg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo						
	I	II	III	IV	V	VI	Media
<b>Cloro</b>	3.03	7.19	13.2	10.6	5.93	5.19	7.53
<b>Flúor</b>	9.03	14.8	16.6	12.7	6.75	9.12	11.5

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. Litoral expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						
	I	II	III	IV	V	VI	Media
<b>Cloro</b>	3434	8485	15590	11581	***	***	8598
<b>Flúor</b>	10248	17436	19596	13897	***	***	13166

(\*\*) Muestra no disponible

(\*\*\*) No se dispuso de todos los datos precisos para la realización de los cálculos

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. Litoral expresada en mg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	34.3	77.6	143	109	***	***	91.0
<b>Flúor</b>	102	160	179	131	***	***	143

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. Litoral expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cianuro</b>	58.4	46.2	52.1	12.5	57.20	64.60	48.5

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. Litoral expresada en  $\mu\text{g}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cianuro</b>	66.3	54.6	61.5	13.6	***	***	49.0

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. Litoral expresada en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cianuro</b>	66.1	50.4	56.2	13.3	***	***	46.2

(\*\*\*) No se dispuso de todos los datos precisos para la realización de los cálculos





***Anexo de resultados***  
***Fase I de Compostilla II***

---



### Características generales de los muestreos realizados en la Fase I de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
<b>Fecha</b>	9-1-97	4-3-97	28-5-97	25-9-97	10-12-97
<b>Volumen (m<sup>3</sup>N)</b>	1.03	0.75	1.03	0.99	1.12
<b>Temperatura (°C)</b>	144	145	147	146	143
<b>Presión (mmHg)</b>	697	717	708	709	710
<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	7.90	5.90	10.2	10.1	10.3
<b>Carga (MW)</b>	581	526	526	614	512

### Características generales del carbón empleado en la Fase I de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
<b>Poder Calorífico Superior (Kcal/kg) (1)</b>	5516	5394	5574	5436	5456
<b>Humedad (%) (2)</b>	8.02	8.48	8.92	8.77	10.2
<b>Cenizas (%) (2)</b>	31.5	33.3	30.6	33.9	33.7
<b>Consumo Específico Bruto (kcal/kWh) (3)</b>	2459	2409	2411	2417	2451

(1) Según norma ASTM D 1989-93

(2) Según norma ASTM D 5142-90

(3) Dato suministrado por la sección de resultados de la C.T. de Compostilla II

### Análisis elemental del carbón empleado en la Fase I de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
% Carbono (4)	61.7	60.5	62.2	59.1	**
% Hidrógeno (4)	2.20	2.08	1.99	2.23	**
% Nitrógeno (4)	1.00	0.91	0.98	1.07	**
% Azufre (5)	1.09	1.23	1.14	0.87	**
% Oxígeno (6)	2.38	2.39	2.67	2.83	**

### Análisis elemental de la ceniza recogida en la Fase I de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
% Carbono (4)	8.70	8.21	3.30	3.72	**
% Hidrógeno (4)	0.01	0.01	0.01	0.01	**
% Nitrógeno (4)	0.07	0.06	0.02	0.03	**
% Azufre (5)	0.09	0.06	0.03	0.05	**

### Análisis elemental de la escoria recogida en la Fase I de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
% Carbono (4)	2.60	**	0.31	0.69	**
% Hidrógeno (4)	0.01	**	0.02	0.01	**
% Nitrógeno (4)	0.02	**	0.02	0.02	**
% Azufre (5)	0.03	**	0.03	0.03	**

(\*\*) Muestra no disponible

(4) Según norma ASTM D 5373-93

(5) Según norma ASTM D 4239-94

(6) Calculado por diferencia

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	61.3	63.8	56.1	65.4	**	61.6
<b>Berilio</b>	0.58	0.64	0.63	0.86	**	0.68
<b>Cadmio</b>	0.24	0.31	0.27	0.34	**	0.29
<b>Cobalto</b>	11.9	10.7	12.0	12.2	**	11.7
<b>Cromo</b>	34.4	46.5	38.8	51.5	**	42.8
<b>Manganeso</b>	201	177	171	189	**	184
<b>Níquel</b>	25.9	25.0	23.6	26.5	**	25.2
<b>Plomo</b>	34.6	35.7	32.6	39.1	**	35.5
<b>Antimonio</b>	4.21	2.48	3.07	4.11	**	3.47
<b>Selenio</b>	10.7	7.90	8.57	9.56	**	9.17
<b>Zinc</b>	37.6	47.2	42.3	58.8	**	46.5

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	7583	7916	6750	8083	**	7583
<b>Berilio</b>	72.2	79.9	75.5	106	**	83.3
<b>Cadmio</b>	30.2	37.9	32.3	41.7	**	35.5
<b>Cobalto</b>	1470	1330	1440	1505	**	1436
<b>Cromo</b>	4261	5770	4660	6363	**	5263
<b>Manganeso</b>	24893	21939	20523	23349	**	22676
<b>Níquel</b>	3210	3096	2831	3276	**	3103
<b>Plomo</b>	4282	4428	3913	4824	**	4362
<b>Antimonio</b>	522	307	369	507	**	426
<b>Selenio</b>	1320	980	1030	1181	**	1127
<b>Zinc</b>	4652	5854	5077	7261	**	5711

(\*\*) Muestra no disponible

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	181	148	145	158	**	158
<b>Berilio</b>	2.30	2.01	2.91	1.81	**	2.27
<b>Cadmio</b>	0.62	0.43	0.52	0.52	**	0.50
<b>Cobalto</b>	34.5	32.5	40.3	30.5	**	34.5
<b>Cromo</b>	137	125	148	136	**	136
<b>Manganeso</b>	760	516	433	467	**	544
<b>Níquel</b>	80.8	82.1	95.5	80.4	**	84.7
<b>Plomo</b>	113	99.9	97.1	111	**	105
<b>Antimonio</b>	11.30	9.11	10.9	10.1	**	10.4
<b>Selenio</b>	21.5	15.5	17.3	9.04	**	15.8
<b>Zinc</b>	1001	175	595	179	**	488

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	5500	4750	4138	5138	**	4881
<b>Berilio</b>	71.3	63.9	83.4	59.7	**	69.6
<b>Cadmio</b>	19.1	12.1	15.3	15.4	**	15.5
<b>Cobalto</b>	1051	1044	1149	991	**	1059
<b>Cromo</b>	4161	4023	4213	4434	**	4207
<b>Manganeso</b>	23167	16605	12346	15155	**	16818
<b>Níquel</b>	2464	2638	2723	2610	**	2609
<b>Plomo</b>	3461	3212	2767	3594	**	3258
<b>Antimonio</b>	346.00	291	310	329	**	319
<b>Selenio</b>	656	500	492	294	**	485
<b>Zinc</b>	30511	5638	16958	5827	**	14733

(\*\*) Muestra no disponible

### Concentración de metales traza en la escoria recogida en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/kg

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	n.d.	**	n.d.	n.d.	**	n.d.
<b>Berilio</b>	1.25	**	3.98	1.90	**	2.38
<b>Cadmio</b>	n.d.	**	n.d.	n.d.	**	n.d.
<b>Cobalto</b>	33.9	**	32.7	31.1	**	32.6
<b>Cromo</b>	156	**	139	153	**	150
<b>Manganeso</b>	578	**	548	541	**	556
<b>Níquel</b>	25.7	**	61.3	33.3	**	40.1
<b>Plomo</b>	11.2	**	36.4	20.0	**	22.6
<b>Antimonio</b>	2.49	**	4.01	3.73	**	3.41
<b>Selenio</b>	8.13	**	6.02	5.16	**	6.44
<b>Zinc</b>	167	**	235	293	**	232

### Concentración de metales traza en la escoria recogida en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/GJ

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	n.d.	**	n.d.	n.d.	**	n.d.
<b>Berilio</b>	6.73	**	20.0	10.9	**	12.5
<b>Cadmio</b>	n.d.	**	n.d.	n.d.	**	n.d.
<b>Cobalto</b>	182	**	165	178	**	175
<b>Cromo</b>	841	**	702	879	**	807
<b>Manganeso</b>	3111	**	2759	3099	**	2989
<b>Níquel</b>	138	**	309	191	**	212
<b>Plomo</b>	60.4	**	183	114	**	119
<b>Antimonio</b>	13.4	**	20.2	21.4	**	18.3
<b>Selenio</b>	43.8	**	30.3	29.6	**	25.9
<b>Zinc</b>	897	**	1184	1677	**	1252

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible



**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	1.95	15.7	16.7	11.8	52.4	19.7
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	0.33	0.26	0.22	0.20	0.11	0.22
<b>Cobalto</b>	0.22	4.92	0.19	n.d.	n.d.	1.06
<b>Cromo</b>	7.06	4.02	4.13	1.70	2.27	3.84
<b>Manganeso</b>	1.20	0.79	0.68	0.91	0.36	0.79
<b>Níquel</b>	2.01	2.26	1.58	0.95	0.68	1.49
<b>Plomo</b>	2.49	0.64	0.29	0.18	0.10	0.74
<b>Antimonio</b>	0.10	0.19	n.d.	n.d.	n.d.	0.06
<b>Selenio</b>	2.83	5.30	3.68	3.44	3.66	3.78
<b>Zinc</b>	13.9	7.09	12.1	7.30	1.99	8.5

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en  $\text{mg}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	2.48	17.2	17.9	12.6	55.7	21.2
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	0.42	0.28	0.23	0.21	0.11	0.25
<b>Cobalto</b>	0.28	5.37	0.20	n.d.	n.d.	1.17
<b>Cromo</b>	8.98	4.39	4.44	1.82	2.41	4.41
<b>Manganeso</b>	1.52	0.87	0.73	0.97	0.38	0.89
<b>Níquel</b>	2.56	1.69	1.69	1.01	0.72	1.69
<b>Plomo</b>	3.17	0.31	0.31	0.20	0.11	0.90
<b>Antimonio</b>	0.13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07
<b>Selenio</b>	3.59	5.79	3.96	3.90	3.90	4.18
<b>Zinc</b>	17.7	7.75	13.0	7.80	2.12	9.67

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en µg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	20.0	138	149	102	447	171
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	3.40	2.27	1.94	1.72	0.91	2.05
<b>Cobalto</b>	2.23	43.3	1.67	n.d.	n.d.	9.44
<b>Cromo</b>	72.5	35.4	37.0	14.7	19.4	35.8
<b>Manganeso</b>	12.3	7.00	6.05	7.85	3.04	7.24
<b>Níquel</b>	20.6	19.9	14.1	8.21	5.80	13.7
<b>Plomo</b>	25.6	5.67	2.58	1.60	0.86	7.25
<b>Antimonio</b>	1.06	1.70	n.d.	n.d.	n.d.	0.55
<b>Selenio</b>	29.0	46.7	32.9	29.8	31.2	33.9
<b>Zinc</b>	143	62.4	108	63.1	17.0	78.8

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en µg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	55.1	58.2	68.6	257	60.6
<b>Berilio</b>	**	0.96	0.69	1.81	2.59	1.51
<b>Cadmio</b>	**	0.70	0.46	1.52	0.99	0.92
<b>Cobalto</b>	**	7.30	5.71	4.62	8.64	6.57
<b>Cromo</b>	**	43.5	26.1	18.5	33.5	30.4
<b>Manganeso</b>	**	92.5	69.7	68.2	177	76.8
<b>Níquel</b>	**	23.0	14.8	13.8	24.8	19.1
<b>Plomo</b>	**	30.6	23.1	38.5	42.5	33.7
<b>Antimonio</b>	**	5.48	10.4	5.32	60.6	7.05
<b>Selenio</b>	**	1.68	1.59	2.58	2.69	2.14
<b>Zinc</b>	**	114	94.8	3994	5983	105

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los cálculos

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	60.2	62.5	73.3		65.4
<b>Berilio</b>	**	1.05	0.74	1.94	2.75	1.62
<b>Cadmio</b>	**	0.76	0.50	1.62	1.05	0.98
<b>Cobalto</b>	**	7.97	6.13	4.94	9.18	7.06
<b>Cromo</b>	**	47.5	28.1	19.8	35.6	32.7
<b>Manganeso</b>	**	101	74.9	72.9		82.9
<b>Níquel</b>	**	25.1	15.9	14.7	26.4	20.5
<b>Plomo</b>	**	33.4	24.9	41.1	45.2	36.1
<b>Antimonio</b>	**	5.98	11.1	5.69		7.60
<b>Selenio</b>	**	2.14	1.74	2.77	2.88	2.38
<b>Zinc</b>	**	125	102			113

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en µg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	485	520	594		533
<b>Berilio</b>	**	8.47	6.14	15.7	22.0	13.1
<b>Cadmio</b>	**	6.13	4.16	13.1	8.43	7.96
<b>Cobalto</b>	**	64.3	51.1	40.0	73.6	57.2
<b>Cromo</b>	**	383	234	160	285	265
<b>Manganeso</b>	**	814	624	590		676
<b>Níquel</b>	**	203	132	119	211	166
<b>Plomo</b>	**	269	207	333	362	293
<b>Antimonio</b>	**	48.2	92.6	46.1		62.3
<b>Selenio</b>	**	17.3	14.0	23.1	23.3	19.4
<b>Zinc</b>	**	1006	848			927

(\*\*) Muestra no disponible

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los cálculos

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	266	448	401	303	**	354
<b>Flúor</b>	181	247	207	137	**	193

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	32889	55556	48139	37417	**	43500
<b>Flúor</b>	28077	28336	31070	21071	**	29639

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	2.49	17.5	3.45	n.d.	**	7.82
<b>Flúor</b>	33.4	33.4	24.2	33.2	**	28.5

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	76.0	563	98.5	n.d.	**	184
<b>Flúor</b>	1018	751	689	1079	**	884

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	33.4	**	15.2	48.1	**	32.3
<b>Flúor</b>	5.95	**	n.d.	5.40	**	5.68

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la Fase I de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	180	**	76.5	276	**	177
<b>Flúor</b>	32.0	**	n.d.	30.9	**	31.5

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en mg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	7.71	6.26	11.6	7.39	4.82	7.56
<b>Flúor</b>	12.5	18.1	21.0	20.2	20.3	18.4

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	9806	6838	12493	7896	5118	8431
<b>Flúor</b>	15870	19738	22587	21542	21543	20256

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en mg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	79.2	55.1	104	63.9	41.0	68.6
<b>Flúor</b>	128	159	188	174	173	164

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cianuro</b>	34.6	44.3	53.5	62.2	93.1	57.5

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cianuro</b>	43.9	48.4	57.6	66.5	98.90	63.1

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la Fase I de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cianuro</b>	35.2	39.3	48.1	54.1	79.2	51.2



***Anexo de resultados***  
***Fase II de Compostilla II***

---





### Características generales de los muestreos realizados en la Fase II de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
<b>Fecha</b>	8-1-97	5-3-97	27-5-97	24-9-97	9-12-97
<b>Volumen (m<sup>3</sup>N)</b>	0.87	0.92	1.12	1.21	0.87
<b>Temperatura (°C)</b>	123	132	134	129	132
<b>Presión (mmHg)</b>	697	717	708	709	710
<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	6.60	6.30	10.6	11.0	11.4
<b>Carga (MW)</b>	663	632	575	636	614

### Características generales del carbón empleado en la Fase II de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
<b>Poder Calorífico Superior (Kcal/kg) (1)</b>	5520	5388	5569	5430	5424
<b>Humedad (%) (2)</b>	9.88	8.15	8.50	8.49	10.7
<b>Cenizas (%) (2)</b>	31.4	32.6	31.2	32.4	32.2
<b>Consumo Específico Bruto (kcal/kWh) (3)</b>	2289	2280	2290	2312	2306

(1) Según norma ASTM D 1989-93

(2) Según norma ASTM D 5142-90

(3) Dato suministrado por la sección de resultados de la C.T. de Compostilla II

### Análisis elemental del carbón empleado en la Fase II de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
% Carbono (4)	61.6	61.2	62.1	59.5	59.9
% Hidrógeno (4)	2.18	2.09	2.01	2.23	2.22
% Nitrógeno (4)	1.00	0.94	0.99	1.07	1.09
% Azufre (5)	1.10	1.07	1.12	0.83	0.97
% Oxígeno (6)	2.34	2.15	2.71	2.93	3.31

### Análisis elemental de la ceniza recogida en la Fase II de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
% Carbono (4)	2.99	4.41	5.45	4.33	4.21
% Hidrógeno (4)	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
% Nitrógeno (4)	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
% Azufre (5)	0.18	0.06	0.06	0.16	0.12

### Análisis elemental de la escoria recogida en la Fase II de Compostilla II

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
% Carbono (4)	4.01	2.19	1.37	0.54	2.64
% Hidrógeno (4)	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
% Nitrógeno (4)	0.04	0.01	0.02	0.02	0.03
% Azufre (5)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

(4) Según norma ASTM D 5373-93

(5) Según norma ASTM D 4239-94

(6) Calculado por diferencia

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	65.9	60.9	51.0	53.4	55.3	57.3
<b>Berilio</b>	0.45	0.61	0.48	0.52	0.51	0.52
<b>Cadmio</b>	0.29	0.31	0.22	0.22	0.23	0.26
<b>Cobalto</b>	11.4	9.74	8.21	7.08	6.96	8.69
<b>Cromo</b>	34.1	43.6	36.1	36.7	37.1	37.5
<b>Manganeso</b>	211	174	209	143	173	182
<b>Níquel</b>	26.5	23.7	18.2	16.1	16.4	20.2
<b>Plomo</b>	37.3	34.9	27.6	27.7	25.9	30.7
<b>Antimonio</b>	4.56	2.62	2.40	2.33	2.94	2.97
<b>Selenio</b>	8.29	8.41	7.51	7.54	9.12	8.17
<b>Zinc</b>	46.8	49.0	33.7	34.2	36.4	40.0

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	7583	7166	5833	6305	6257	6683
<b>Berilio</b>	51.8	72.0	54.9	61.4	60.5	60.1
<b>Cadmio</b>	33.8	36.7	24.9	25.9	27.3	29.7
<b>Cobalto</b>	1318	1145	938	837	821	1012
<b>Cromo</b>	3922	5130	4124	4340	4378	4379
<b>Manganeso</b>	24303	20472	23837	16888	20377	21175
<b>Níquel</b>	3053	2784	2073	1898	1941	2350
<b>Plomo</b>	4299	4100	3157	3271	3055	3576
<b>Antimonio</b>	525	308	274	275	348	346
<b>Selenio</b>	954	988	858	892	1077	954
<b>Zinc</b>	5385	5759	3845	4044	4301	4667

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	191	160	146	165	162	165
<b>Berilio</b>	1.65	1.98	2.53	2.29	2.30	2.15
<b>Cadmio</b>	0.43	0.46	0.60	0.59	0.43	0.50
<b>Cobalto</b>	33.6	34.5	33.6	33.1	29.0	33.7
<b>Cromo</b>	141	128	143	177	144	147
<b>Manganeso</b>	513	743	496	477	465	539
<b>Níquel</b>	84.5	88.1	94.0	135	80.7	96.4
<b>Plomo</b>	104	120	139	124	113	120
<b>Antimonio</b>	9.46	11.3	12.4	11.8	12.2	11.5
<b>Selenio</b>	21.0	15.7	16.1	9.39	11.4	14.7
<b>Zinc</b>	245	875	220	218	200	352

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	5278	4777	4027	5083	3666	4566
<b>Berilio</b>	45.8	59.0	70.0	70.3	66.4	62.3
<b>Cadmio</b>	11.8	13.8	16.6	18.1	15.2	15.1
<b>Cobalto</b>	931	1031	1069	1017	838	978
<b>Cromo</b>	3922	3816	3967	5444	4151	4260
<b>Manganeso</b>	14222	22212	13755	14669	13420	15656
<b>Níquel</b>	2343	2634	2606	4140	2332	2811
<b>Plomo</b>	2897	3592	3857	3802	3274	3484
<b>Antimonio</b>	262.00	339	344	362	353	332
<b>Selenio</b>	583	468	446	289	329	423
<b>Zinc</b>	6795	26149	6104	6697	5791	10307

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Berilio</b>	0.93	2.13	1.90	1.83	1.43	1.64
<b>Cadmio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cobalto</b>	31.7	34.2	34.5	29.4	27.4	31.4
<b>Cromo</b>	249	151	150	146	149	169
<b>Manganeso</b>	641	608	572	539	505	573
<b>Níquel</b>	22.6	37.8	33.9	29.2	109	46.4
<b>Plomo</b>	8.70	15.8	12.4	15.7	12.5	13.0
<b>Antimonio</b>	1.91	2.78	1.96	2.83	2.36	2.37
<b>Selenio</b>	9.36	6.96	6.37	4.49	3.20	6.07
<b>Zinc</b>	326	264	278	228	279	275

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Berilio</b>	4.53	11.2	9.30	9.90	7.27	8.44
<b>Cadmio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cobalto</b>	155	180	169	160	139	161
<b>Cromo</b>	1220	797	735	794	757	861
<b>Manganeso</b>	3136	3209	2797	2925	2572	2928
<b>Níquel</b>	111	199	166	158	554	238
<b>Plomo</b>	42.6	83.2	60.7	85.3	63.7	67.1
<b>Antimonio</b>	9.36	14.6	9.6	15.3	12.00	12.2
<b>Selenio</b>	45.8	36.7	31.2	24.4	16.3	30.9
<b>Zinc</b>	1594	1393	1362	1238	1422	1402

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	3.46	8.57	14.9	6.84	25.8	11.9
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	0.46	0.27	0.54	0.36	0.41	0.41
<b>Cobalto</b>	3.57	0.28	0.51	0.16	0.16	0.94
<b>Cromo</b>	11.2	6.73	12.5	10.9	18.0	11.9
<b>Manganeso</b>	38.2	0.90	16.2	1.29	3.88	5.57
<b>Níquel</b>	9.03	3.43	8.13	5.03	6.34	6.39
<b>Plomo</b>	0.80	0.58	1.28	0.43	0.49	0.71
<b>Antimonio</b>	0.44	0.04	0.09	0.04	n.d.	0.12
<b>Selenio</b>	3.64	4.26	4.58	4.52	6.49	4.70
<b>Zinc</b>	11.9	6.32	17.7	5.61	8.48	10.0

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en  $\text{mg}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	3.62	8.74	15.6	7.19	28.8	12.8
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	0.49	0.27	0.57	0.38	0.46	0.43
<b>Cobalto</b>	3.73	0.29	0.53	0.17	0.18	0.98
<b>Cromo</b>	11.7	6.86	13.1	11.4	20.1	12.6
<b>Manganeso</b>		0.92	16.9	1.35	4.32	12.7
<b>Níquel</b>	9.44	3.49	8.50	5.29	7.06	6.76
<b>Plomo</b>	0.83	0.59	1.34	0.45	0.55	0.75
<b>Antimonio</b>	0.45	0.04	0.09	0.04	n.d.	0.13
<b>Selenio</b>	3.80	4.34	4.79	4.75	7.24	4.99
<b>Zinc</b>	12.5	6.44	18.5	5.90	9.45	10.5

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	31.4	74.4	136	60.8	243	109
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	4.22	2.33	4.97	3.24	3.87	3.72
<b>Cobalto</b>	32.4	2.44	4.68	1.41	1.56	8.50
<b>Cromo</b>	102	58.3	114	96.8	170	108
<b>Manganeso</b>		7.81	148	11.4	36.6	50.9
<b>Niquel</b>	82.0	29.7	74.4	44.7	59.8	58.0
<b>Plomo</b>	7.22	5.02	11.7	3.79	4.67	6.48
<b>Antimonio</b>	3.94	0.32	0.82	0.34	n.d.	1.09
<b>Selenio</b>	33.0	36.9	41.9	40.2	61.3	42.7
<b>Zinc</b>	108	54.8	162	49.9	80.0	91.0

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	52.1	43.7	70.0	47.5	53.3
<b>Berilio</b>	**	1.36	0.76	1.48	2.10	1.42
<b>Cadmio</b>	**	1.04	0.41	0.61	1.46	0.88
<b>Cobalto</b>	**	10.60	5.91	3.36	5.43	6.32
<b>Cromo</b>	**	59.2	31.1	16.8	24.2	24.0
<b>Manganeso</b>	**	135	67.8	47.3	69.7	61.6
<b>Niquel</b>	**	30.1	16.4	10.1	16.5	18.3
<b>Plomo</b>	**	40.1	21.1	26.2	44.1	32.9
<b>Antimonio</b>	**	6.75	7.05	3.38	13.8	7.75
<b>Selenio</b>	**	1.79	1.82	2.07	1.80	1.87
<b>Zinc</b>	**	150	86.2	4555	4930	118

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los cálculos



**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	53.1	45.7	73.6	52.9	56.3
<b>Berilio</b>	**	1.38	0.79	1.56	2.34	1.52
<b>Cadmio</b>	**	1.06	0.43	0.64	1.62	0.94
<b>Cobalto</b>	**	10.8	6.18	3.53	6.05	6.64
<b>Cromo</b>	**		32.5	17.6	27.0	19.3
<b>Manganeso</b>	**		70.9	49.7	77.7	49.6
<b>Níquel</b>	**	30.7	17.1	10.7	18.4	19.2
<b>Plomo</b>	**	40.9	22.1	27.5	49.2	34.9
<b>Antimonio</b>	**	6.88	7.38	3.55	15.4	8.31
<b>Selenio</b>	**	1.87	1.85	2.16	1.89	1.94
<b>Zinc</b>	**	153	90.2			60.9

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en µg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	452	400	622	448	481
<b>Berilio</b>	**	11.7	6.94	13.2	19.8	12.9
<b>Cadmio</b>	**	9.03	3.76	5.44	13.8	8.00
<b>Cobalto</b>	**	97.9	54.1	29.8	51.2	56.8
<b>Cromo</b>	**		285	149	229	221
<b>Manganeso</b>	**		621	421	658	567
<b>Níquel</b>	**	261	150	90.1	155	164
<b>Plomo</b>	**	348	193	233	416	298
<b>Antimonio</b>	**	58.6	64.6	30.0	131	70.9
<b>Selenio</b>	**	16.2	15.8	18.9	15.9	16.7
<b>Zinc</b>	**	1303	780			1047

(\*\*) Muestra no disponible

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los cálculos

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	439	395	425	358	334	390
<b>Flúor</b>	137	183	164	188	217	178

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	50528	46473	48500	42305	39389	45439
<b>Flúor</b>	19758	26940	23394	27787	32027	25982

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Flúor</b>	25.1	35.6	44.0	29.3	39.7	34.8

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Cloro</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Flúor</b>	696	1066	1221	900	1148	1006

n.d. No detectado

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cloro</b>	38.4	8.49	21.9	7.98	13.7	18.1
<b>Flúor</b>	6.49	n.d.	n.d.	4.16	5.98	5.54

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cloro</b>	188	44.8	107	43.3	69.6	90.7
<b>Flúor</b>	31.8	n.d.	n.d.	22.6	30.5	28.3

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en mg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cloro</b>	8.44	4.55	10.1	5.65	8.93	7.54
<b>Flúor</b>	40.0	14.5	23.2	17.1	41.9	27.3

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cloro</b>	8820	4640	10592	5937	9951	7988
<b>Flúor</b>	41803	14736	24259	17932	46743	29095

n.d. No detectado

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en mg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cloro</b>	76.6	39.5	92.7	50.2	84.3	68.6
<b>Flúor</b>	363	125	212	152	396	250

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cianuro</b>	62.1	93.6	87.6	85.6	109.0	87.6

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cianuro</b>	64.9	95.4	91.7	89.9	122	92.8

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la Fase II de Compostilla II expresada en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cianuro</b>	56.2	81.3	80.1	76.0	103	79.1



***Anexo de resultados***  
***C.T. de As Pontes de García Rodríguez***

---



### Características generales de los muestreos realizados en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Fecha</b>	5-2-97	20-3-97	29-4-97	18-7-97	16-10-97	20-11-97
<b>Volumen (m<sup>3</sup>N)</b>	0.97	1.04	0.88	1.40	0.97	0.86
<b>Temperatura (°C)</b>	173	178	170	162	162	171
<b>Presión (mmHg)</b>	716	715	712	714	713	700
<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	8.1	5.8	8.4	6.1	6.7	6.6
<b>Carga (MW)</b>	350	350	350	348	353	350

### Características generales del carbón empleado en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Poder Calorífico Superior (Kcal/kg) (1)</b>	2760	2733	3365	2812	3523	3042
<b>Humedad (%) (2)</b>	35.6	35.2	31.6	34.1	35.2	36.0
<b>Cenizas (%) (2)</b>	20.8	22.3	35.2	29.1	36.7	29.8
<b>Consumo Específico Bruto (kcal/kWh) (3)</b>	2569	2653	2561	2590	2574	2590

(1) Según norma ASTM D 1989-93

(2) Según norma ASTM D 5142-90

(3) Dato suministrado por la sección de resultados de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez



**Análisis elemental del carbón empleado en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
% Carbono (4)	29.0	28.7	35.2	29.1	36.7	29.8
% Hidrógeno (4)	2.39	2.37	2.73	2.44	2.86	2.57
% Nitrógeno (4)	0.45	0.47	0.53	0.46	0.58	0.44
% Azufre (5)	1.97	1.48	2.46	1.52	1.91	1.84
% Oxígeno (6)	9.75	9.57	10.1	10.3	10.4	9.59

**Análisis elemental de la ceniza recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
% Carbono (4)	1.65	1.69	2.35	1.45	1.79	2.00
% Hidrógeno (4)	0.05	0.09	0.07	0.04	0.04	0.05
% Nitrógeno (4)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01
% Azufre (5)	0.48	0.25	0.51	0.68	0.25	0.38

**Análisis elemental de la escoria recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
% Carbono (4)	2.59	4.65	0.89	1.84	4.92	2.21
% Hidrógeno (4)	0.04	0.10	0.04	0.04	0.05	0.05
% Nitrógeno (4)	0.03	0.04	0.01	0.02	0.05	0.02
% Azufre (5)	0.40	0.40	0.16	0.36	0.63	0.27

(4) Según norma ASTM D 5373-93

(5) Según norma ASTM D 4239-94

(6) Calculado por diferencia

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/kg.**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	59.6	50.1	71.3	47.6	43.5	44.0	52.7
<b>Berilio</b>	1.84	1.68	1.08	1.86	1.34	1.41	1.53
<b>Cadmio</b>	0.58	0.39	0.28	0.31	0.20	0.28	0.34
<b>Cobalto</b>	17.9	8.34	12.5	6.01	5.54	7.26	9.58
<b>Cromo</b>	45.2	51.6	38.3	43.4	40.4	36.5	42.6
<b>Manganeso</b>	98.4	107	140	101	151	127	121
<b>Níquel</b>	34.4	17.1	57.2	13.8	13.0	14.0	24.9
<b>Plomo</b>	15.7	19.8	8.13	20.9	16.4	14.7	15.9
<b>Antimonio</b>	0.69	0.61	0.30	0.43	0.38	0.46	0.48
<b>Selenio</b>	13.3	13.9	12.9	13.5	11.6	10.8	12.7
<b>Zinc</b>	65.5	41.9	48.6	30.4	13.7	42.9	40.5

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	15417	13527	15055	12194	8833	10416	12574
<b>Berilio</b>	477	453	227	475	272	332	373
<b>Cadmio</b>	149	104	59.5	79.9	40.6	66.5	83.3
<b>Cobalto</b>	4625	2250	2632	1538	1125	1717	2314
<b>Cromo</b>	11694	13908	8103	11096	8207	8634	10274
<b>Manganeso</b>	25450	28733	29509	25902	30560	30009	28360
<b>Níquel</b>	8891	4607	12088	3535	2641	3319	5847
<b>Plomo</b>	4069	5334	1718	5349	3319	3482	3879
<b>Antimonio</b>	178	163	63.4	110	76.1	108	116
<b>Selenio</b>	3450	3764	2734	3447	2360	2559	3052
<b>Zinc</b>	16939	11291	10271	7775	2774	10156	9868

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	187	172	292	165	127	149	182
<b>Berilio</b>	3.59	3.10	3.18	5.04	3.45	4.56	3.82
<b>Cadmio</b>	1.06	0.84	1.13	0.79	0.53	0.80	0.86
<b>Cobalto</b>	98.7	40.6	79.8	25.7	28.4	37.1	51.7
<b>Cromo</b>	285	155	142	165	133	147	171
<b>Manganeso</b>	741	317	617	417	607	506	534
<b>Niquel</b>	333	135	230	155	142	203	200
<b>Plomo</b>	181	115	63.2	132	89.7	93.4	112
<b>Antimonio</b>	2.24	2.54	1.96	2.30	1.60	2.23	2.14
<b>Selenio</b>	40.6	18.2	21.5	12.8	20.9	14.1	21.5
<b>Zinc</b>	851	377	415	212	251	244	392

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	8548	13857	9121	7894	2710	5918	8008
<b>Berilio</b>	164	250	99.3	241	73.9	181	168
<b>Cadmio</b>	48.6	67.5	35.2	37.7	11.2	31.7	38.6
<b>Cobalto</b>	4511	3274	2495	1231	609	1471	2265
<b>Cromo</b>	13005	12496	4428	7924	2840	5824	7753
<b>Manganeso</b>	33847	25525	19280	19990	12996	20049	21948
<b>Niquel</b>	15235	10834	7192	7435	3033	8069	8633
<b>Plomo</b>	8258	9262	1977	6316	1920	3705	5239
<b>Antimonio</b>	102	204	61.3	110	34.3	88.2	100
<b>Selenio</b>	1857	1469	673	614	750	559	862
<b>Zinc</b>	38902	30396	12981	10180	5383	9692	17923

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	n.d.	n.d.	63.0	n.d.	n.d.	n.d.	10.5
<b>Berilio</b>	2.31	1.86	2.05	3.36	2.46	3.18	2.54
<b>Cadmio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cobalto</b>	51.8	31.3	56.8	39.7	35.0	45.7	41.7
<b>Cromo</b>	198	154	165	188	173	164	174
<b>Manganeso</b>	353	230	439	369	533	469	399
<b>Níquel</b>	695	350	637	586	496	409	529
<b>Plomo</b>	4.13	6.04	5.79	4.51	9.84	6.30	6.10
<b>Antimonio</b>	0.61	0.78	0.63	0.65	0.61	0.68	0.66
<b>Selenio</b>	11.7	9.15	7.36	5.92	5.05	4.07	7.20
<b>Zinc</b>	328	198	360	93.4	93.9	317	232

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	n.d.	n.d.	347	n.d.	n.d.	n.d.	58.3
<b>Berilio</b>	18.6	26.5	11.3	28.4	9.30	22.2	19.4
<b>Cadmio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cobalto</b>	417	445	313	251	132	320	313
<b>Cromo</b>	1598	2187	913	1589	654	1149	1348
<b>Manganeso</b>	2848	3266	2419	3119	2014	3281	2824
<b>Níquel</b>	5604	4971	3511	4955	1872	2865	3963
<b>Plomo</b>	33.3	85.8	31.9	38.2	37.2	44.1	45.1
<b>Antimonio</b>	4.94	11.0	3.45	5.50	2.31	4.72	5.32
<b>Selenio</b>	93.9	130	40.6	50.1	19.1	28.5	60.4
<b>Zinc</b>	2643	2821	1986	790	355	2220	1802

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	6.73	17.3	12.6	22.0	375	36.3	19.0
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	1.89	0.47	1.11	1.62	0.34	0.52	0.99
<b>Cobalto</b>	1.70	0.60	0.82	0.36	n.d.	0.21	0.62
<b>Cromo</b>	6.13	2.50	9.15	1.19	4.77	24.1	7.98
<b>Manganeso</b>	5.35	0.88	2.34	2.91	0.15	1.47	2.18
<b>Níquel</b>	3.38	2.78	3.56	2.58	0.78	9.66	3.79
<b>Plomo</b>	3.80	1.09	2.64	1.53	n.d.	2.01	1.84
<b>Antimonio</b>	0.13	0.06	0.11	0.11	n.d.	n.d.	0.07
<b>Selenio</b>	48.8	46.7	37.1	90.3	29.6	98.5	58.50
<b>Zinc</b>	17.9	16.0	26.8	24.1	8.79	10.8	17.4

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\text{mg}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	9.29	23.7	16.9	29.3		47.4	25.3
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	2.61	0.64	1.49	2.15	0.47	0.68	1.34
<b>Cobalto</b>	2.35	0.83	1.11	0.47	n.d.	0.28	0.84
<b>Cromo</b>	8.47	3.42	12.4	1.59	6.47	31.5	10.6
<b>Manganeso</b>	7.39	1.21	3.16	3.87	0.20	1.92	2.96
<b>Níquel</b>	4.66	3.80	4.81	3.44	1.05	12.6	5.07
<b>Plomo</b>	5.24	1.49	3.56	2.03	n.d.	2.63	2.49
<b>Antimonio</b>	0.19	0.08	0.14	0.15	n.d.	n.d.	0.09
<b>Selenio</b>	67.3	63.9	50.1	120	40.1	129	78.4
<b>Zinc</b>	24.7	21.9	36.2	32.0	11.9	14.1	23.5

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\mu\text{g/kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	35.9	87.8	80.2	115		201	104
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	10.1	2.36	7.07	8.42	2.31	2.88	5.52
<b>Cobalto</b>	9.07	3.07	5.23	1.85	n.d.	1.17	3.40
<b>Cromo</b>	32.7	12.7	58.4	6.21	31.9	133	45.9
<b>Manganeso</b>	28.6	4.48	14.9	15.1	0.98	8.14	12.0
<b>Níquel</b>	18.0	14.1	22.8	13.4	5.19	53.4	21.2
<b>Plomo</b>	20.3	5.53	16.9	7.93	n.d.	11.1	10.3
<b>Antimonio</b>	0.72	0.30	0.68	0.57	n.d.	n.d.	0.38
<b>Selenio</b>	260	237	237	470	198	544	324
<b>Zinc</b>	95.4	81.1	171	125	58.8	59.6	98.6

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\mu\text{g/m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	46.6	47.3	52.6	61.7	30.9	47.8
<b>Berilio</b>	**	0.83	n.d.	1.00	1.55	0.75	0.83
<b>Cadmio</b>	**	1.61	1.13	2.53	155	196	1.76
<b>Cobalto</b>	**	2.85	2.09	2.49	12.3	7.56	5.46
<b>Cromo</b>	**	14.8	7.88	16.1	738	733	12.9
<b>Manganeso</b>	**	13.2	9.21	19.7	119	67.3	45.7
<b>Níquel</b>	**	8.86	6.49	9.58	191	325	8.31
<b>Plomo</b>	**	33.9	14.1	40.0	53.7	17.9	31.9
<b>Antimonio</b>	**	1.53	5.39	1.27	8.84	4.90	4.39
<b>Selenio</b>	**	2.81	3.07	4.59	7.55	8.04	5.21
<b>Zinc</b>	**	7556	5426	7648	8507	6710	7170

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los cálculos

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	63.8	63.9	70.1	83.7	40.4	64.4
<b>Berilio</b>	**	1.14	n.d.	1.33	2.11	0.98	1.11
<b>Cadmio</b>	**	2.21	1.52	3.36			2.36
<b>Cobalto</b>	**	3.91	2.82	3.32	16.7	9.88	7.33
<b>Cromo</b>	**	20.2	10.6	21.5			17.5
<b>Manganeso</b>	**	18.1	12.4	26.2	162	87.9	61.3
<b>Níquel</b>	**	12.1	8.76	12.7			11.2
<b>Plomo</b>	**	46.4	19.1	53.2	72.9	23.4	43.0
<b>Antimonio</b>	**	2.10	7.28	1.69	12.0	6.41	5.90
<b>Selenio</b>	**	3.84	4.14	6.11	10.2	10.5	6.97
<b>Zinc</b>	**						

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en µg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	237	302	274	412	171	279
<b>Berilio</b>	**	4.23	n.d.	5.20	10.4	4.16	4.8
<b>Cadmio</b>	**	8.20	7.20	13.1			9.50
<b>Cobalto</b>	**	14.5	13.3	13.0	82.3	41.8	33
<b>Cromo</b>	**	75.1	50.4	83.9			69.8
<b>Manganeso</b>	**	67.1	58.9	102	797	372	279
<b>Níquel</b>	**	45.0	41.5	49.8			45.3
<b>Plomo</b>	**	173	90.3	208	359	98.9	186
<b>Antimonio</b>	**	7.80	34.5	6.61	59.1	27.1	27.0
<b>Selenio</b>	**	14.3	19.6	23.9	50.5	44.4	30.5
<b>Zinc</b>	**						

(\*\*) Muestra no disponible

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	45.6	43.7	39.8	44.5	37.8	36.7	41.3
<b>Flúor</b>	108	139	130	129	103	151	127

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	11778	11777	8404	11371	7666	8676	9946
<b>Flúor</b>	34826	46702	34443	41155	26042	44638	37968

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	28.0	33.8	12.3	34.9	16.8	23.5	24.9
<b>Flúor</b>	25.6	35.3	20.4	28.0	26.7	36.4	28.7

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	1280	2725	385	1673	360	930	1226
<b>Flúor</b>	1170	2840	637	1343	571	1445	1335



**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	20.9	32.6	19.7	24.1	21.3	19.6	23.0
<b>Flúor</b>	7.48	7.08	8.38	6.27	7.92	7.36	7.40

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	168	464	109	204	80.5	137	194
<b>Flúor</b>	60.3	100	46.2	53.1	29.9	51.5	56.9

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	4.80	4.93	8.11	11.5	8.31	3.23	6.81
<b>Flúor</b>	14.7	21.8	10.6	17.9	1.40	1.95	11.4

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	6624	6759	10954	15261	11275	4219	9182
<b>Flúor</b>	20255	29919	14323	23875	1894	2544	15468

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
Cloro	25.6	25.1	51.8	59.7	55.6	17.8	39.3
Flúor	78.3	111	67.8	93.3	9.33	10.8	61.8

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
Cianuro	40.3	45.1	42.6	40.8	74.2	76.1	53.2

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\mu\text{g}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
Cianuro	55.6	61.8	57.6	54.3	101	99.5	71.6

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
Cianuro	22.1	23.3	27.4	21.6	50.8	42.7	31.6

**Características generales de los muestreos realizados en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez para la determinación de Hg.**

	Número de Muestreo			
	I	II	III	IV
<b>Fecha</b>	30-5-2000	30-5-2000	2-11-2000	2-11-2000
<b>Volumen (m³N)</b>	1.16	1.21	1.09	1.10
<b>Temperatura (°C)</b>	171	170	165	165
<b>Presión (mmHg)</b>	717	716	720	721
<b>O₂ (%)</b>	5.6	5.8	6.4	6.4
<b>Carga (MW)</b>	350	350	349	349

**Características generales del carbón empleado en los muestreos de Hg realizados en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez**

	Número de Muestreo			
	I	II	III	IV
<b>Poder Calorífico Superior (Kcal/kg) (1)</b>	3380	3292	3398	3173
<b>Humedad (%) (2)</b>	34.8	34.2	31.4	33.3
<b>Cenizas (%) (2)</b>	14.7	16.4	17.6	18.7
<b>Consumo Específico Bruto (kcal/kWh) (3)</b>	2422	2428	2421	2438

(1) Según norma ASTM D 1989-93

(2) Según norma ASTM D 5142-90

(3) Dato suministrado por la sección de resultados de la C.T. de As Pontes de García Rodríguez

### **Análisis elemental del carbón empleado en los muestreos de mercurio realizados en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez**

	Número de Muestreo			
	I	II	III	IV
% Carbono (4)	34.9	53.5	35.7	33.0
% Hidrógeno (4)	2.70	4.14	2.85	2.68
% Nitrógeno (4)	0.47	0.72	0.49	0.46
% Azufre (5)	1.58	2.42	1.21	1.47
% Oxígeno (6)	10.9	16.7	10.8	10.4

### **Concentración de mercurio en carbón, ceniza y escoria en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/kg.**

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	Media
Carbón	0.24	0.23	0.16	0.17	0.20
Ceniza	0.06	0.05	0.07	0.05	0.06
Escoria	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. No detectado

### **Concentración de mercurio en carbón, ceniza y escoria en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en mg/GJ.**

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	Media
Carbón	34.1	34.1	24.1	27.0	29.8
Ceniza	1.53	1.59	2.42	1.74	1.82
Escoria	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. No detectado

**Concentración de mercurio en emisión en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

	Número de Muestreo				Media
	I	II	III	IV	
<b>Fase gas (abosorbentes)</b>	43.5	37.4	5.00	6.56	23.1
<b>Fase gas (lana de oro)</b>	46.1		8.40		27.2
<b>Fase particulado</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. No detectado

**Concentración de mercurio en emisión en la C.T. de As Pontes de García Rodríguez expresada en  $\text{mg}/\text{GJ}$ .**

	Número de Muestreo				Media
	I	II	III	IV	
<b>Fase gas (abosorbentes)</b>	54.8	49.4	6.65	8.94	29.9
<b>Fase gas (lana de oro)</b>	59.4		11.30		35.4
<b>Fase particulado</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. No detectado

***Anexo de resultados***  
***C.T. de Teruel***

---



### Características generales de los muestreos realizados en la C.T. de Teruel

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Fecha</b>	16-1-97	27-2-97	7-5-97	12-9-97	14-11-97	17-12-97
<b>Volumen (m³N)</b>	1.14	0.75	1.08	0.78	1.05	1.10
<b>Temperatura (°C)</b>	189	191	190	187	190	184
<b>Presión (mmHg)</b>	703	714	696	702	699	701
<b>O₂ (%)</b>	5.9	6.6	5.6	5.8	6.1	6.1
<b>Carga (MW)</b>	998	704	1049	1052	1048	1050

### Características generales del carbón empleado en la C.T. de Teruel

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Poder Calorífico Superior (Kcal/kg) (1)</b>	4206	4255	4221	4256	4279	4426
<b>Humedad (%) (2)</b>	25.2	24.3	21.9	20.3	22.3	21.0
<b>Cenizas (%) (2)</b>	16.4	18.0	20.2	20.1	18.3	18.8
<b>Consumo Específico Bruto (kcal/kWh) (3)</b>	2496	2480	2472	2463	2464	2458

(1) Según norma ASTM D 1989-93

(2) Según norma ASTM D 5142-90

(3) Dato suministrado por la sección de resultados de la C.T. de Teruel



### Análisis elemental del carbón empleado en la C.T. de Teruel

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
% Carbono (4)	42.4	42.8	43.4	43.6	45.0	46.2
% Hidrógeno (4)	3.46	3.44	3.23	3.31	3.07	3.07
% Nitrógeno (4)	0.54	0.57	0.61	0.59	0.64	0.76
% Azufre (5)	3.69	3.48	3.79	3.91	3.85	3.58
% Oxígeno (6)	8.37	7.46	6.94	8.23	6.83	6.61

### Análisis elemental de la ceniza recogida en la C.T. de Teruel

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
% Carbono (4)	0.78	0.61	0.82	0.65	0.42	1.21
% Hidrógeno (4)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
% Nitrógeno (4)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
% Azufre (5)	0.34	0.30	0.32	0.53	0.22	0.06

### Análisis elemental de la escoria recogida en la C.T. de Teruel

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	VI
% Carbono (4)	1.50	0.11	0.40	0.22	0.21	0.66
% Hidrógeno (4)	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
% Nitrógeno (4)	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
% Azufre (5)	0.36	0.05	0.07	0.16	0.05	0.06

(4) Según norma ASTM D 5373-93

(5) Según norma ASTM D 4239-94

(6) Calculado por diferencia

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la C.T. de Teruel expresada en mg/kg.**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	49.9	47.9	42.9	40.8	40.4	41.5	43.9
<b>Berilio</b>	1.21	1.54	1.33	1.21	1.41	1.51	1.37
<b>Cadmio</b>	0.16	0.18	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
<b>Cobalto</b>	4.96	5.33	5.13	4.66	5.24	5.49	5.14
<b>Cromo</b>	29.5	32.0	32.2	40.0	47.5	43.6	37.5
<b>Manganeso</b>	62.9	68.0	70.6	67.9	72.1	65.0	67.8
<b>Níquel</b>	14.4	14.4	14.0	15.1	16.0	18.9	15.5
<b>Plomo</b>	10.9	10.6	11.1	9.69	9.84	11.5	10.6
<b>Antimonio</b>	0.44	0.44	0.44	0.48	0.43	0.49	0.45
<b>Selenio</b>	7.53	7.27	8.83	7.44	7.33	6.77	7.53
<b>Zinc</b>	7.80	16.7	13.8	4.12	19.9	9.43	11.9

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la C.T. de Teruel expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	8222	7757	6980	6564	6465	6396	7064
<b>Berilio</b>	199	249	217	194	226	233	220
<b>Cadmio</b>	25.8	29.3	25.4	25.1	25.0	24.1	25.8
<b>Cobalto</b>	818	863	835	750	839	847	825
<b>Cromo</b>	4861	5180	5237	6437	7603	6727	6007
<b>Manganeso</b>	10378	11013	11491	10917	11531	10025	10893
<b>Níquel</b>	2368	2337	2280	2421	2557	2911	2480
<b>Plomo</b>	1804	1715	1810	1558	1573	1769	1705
<b>Antimonio</b>	72.1	71.8	72.2	77.4	68.0	76.2	72.9
<b>Selenio</b>	1241	1176	1436	1196	1172	1044	1211
<b>Zinc</b>	1290	2697	2247	661	3188	1455	1923

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la C.T. de Teruel expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	174	147	130	148	146	132	146
<b>Berilio</b>	5.54	5.98	5.13	4.96	4.98	4.63	5.20
<b>Cadmio</b>	0.60	0.61	0.48	0.46	0.51	0.50	0.53
<b>Cobalto</b>	28.8	31.4	29.3	28.6	28.2	28.8	29.2
<b>Cromo</b>	127	138	128	117	127	133	128
<b>Manganeso</b>	326	566	310	307	287	460	376
<b>Níquel</b>	76.0	80.3	77.4	74.1	80.9	76.7	77.6
<b>Plomo</b>	59.1	69.2	58.6	57.5	65.9	63.0	62.2
<b>Antimonio</b>	2.90	2.80	2.55	2.60	2.61	2.16	2.60
<b>Selenio</b>	19.6	12.1	13.5	8.79	7.95	9.69	11.9
<b>Zinc</b>	212	879	185	172	224	613	381

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la C.T. de Teruel expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	4003	3630	3616	4052	3648	3521	3700
<b>Berilio</b>	127	148	143	136	124	114	132
<b>Cadmio</b>	13.8	15.1	13.2	12.7	12.8	12.3	13.3
<b>Cobalto</b>	662	776	818	784	702	710	742
<b>Cromo</b>	2908	3416	3568	3212	3164	3267	3256
<b>Manganeso</b>	7493	13992	8635	8415	7155	11337	9505
<b>Níquel</b>	1745	1987	2157	2033	2017	1887	1971
<b>Plomo</b>	1356	1713	1634	1577	1643	1552	1580
<b>Antimonio</b>	66.6	69.3	71.1	71.3	65.1	53.2	66.1
<b>Selenio</b>	451	301	376	241	198	238	251
<b>Zinc</b>	4859	21747	5165	4712	5585	15087	9526

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la C.T. de Teruel expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	57.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9.57
<b>Berilio</b>	5.58	4.51	4.39	3.93	4.34	5.56	4.72
<b>Cadmio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cobalto</b>	31.8	31.8	32.2	32.7	32.3	31.9	32.1
<b>Cromo</b>	123	134	143	146	142	157	141
<b>Manganeso</b>	353	367	344	342	343	323	345
<b>Níquel</b>	45.2	39.5	37.4	36.7	47.2	52.3	43.0
<b>Plomo</b>	10.4	9.70	8.95	9.85	10.5	12.7	10.4
<b>Antimonio</b>	0.95	0.71	0.86	0.85	0.80	0.89	0.84
<b>Selenio</b>	6.69	5.48	5.31	4.85	3.71	2.97	4.83
<b>Zinc</b>	367	326	305	150	359	362	312

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la C.T. de Teruel expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	233	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	38.8
<b>Berilio</b>	22.6	19.7	21.6	19.0	19.1	24.2	21.0
<b>Cadmio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cobalto</b>	129	139	159	158	142	139	144
<b>Cromo</b>	499	585	704	705	624	681	633
<b>Manganeso</b>	1430	1601	1693	1655	1509	1402	1548
<b>Níquel</b>	183	172	184	177	207	227	192
<b>Plomo</b>	41.9	42.3	44.0	47.7	46.4	55.2	46.2
<b>Antimonio</b>	3.85	3.11	4.24	4.11	3.52	3.86	3.78
<b>Selenio</b>	27.1	23.9	26.1	17.9	16.3	12.9	17.7
<b>Zinc</b>	1488	1422	1499	728	1580	1574	1382

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	1.03	14.2	29.3	11.7	26.9	2.09	14.2
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	0.01
<b>Cadmio</b>	0.21	0.30	0.32	0.06	0.04	0.11	0.17
<b>Cobalto</b>	0.59	0.07	0.27	n.d.	0.05	0.19	0.20
<b>Cromo</b>	2.65	0.78	3.39	0.91	2.05	1.93	1.95
<b>Manganeso</b>	10.4	0.23	3.09	0.38	0.22	2.09	1.20
<b>Níquel</b>	1.42	0.51	2.35	0.69	0.76	0.79	1.09
<b>Plomo</b>	1.42	2.52	0.81	0.13	0.38	0.88	1.02
<b>Antimonio</b>	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.05	0.01
<b>Selenio</b>	5.94	23.9	23.1	26.0	38.1	18.2	22.5
<b>Zinc</b>	22.2	17.3	22.0	14.3	93.3	13.3	17.8

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en  $\text{mg}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	1.25	17.6	34.1	13.7	32.1	2.45	16.9
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	0.01
<b>Cadmio</b>	0.26	0.37	0.37	0.07	0.05	0.13	0.21
<b>Cobalto</b>	0.72	0.09	0.32	n.d.	0.06	0.22	0.23
<b>Cromo</b>	3.23	0.97	3.96	1.07	2.45	2.26	2.32
<b>Manganeso</b>		0.29	3.61	0.44	0.27	2.44	1.17
<b>Níquel</b>	1.73	0.63	2.74	0.81	0.90	0.92	1.29
<b>Plomo</b>	1.73	3.12	0.95	0.15	0.46	1.03	1.24
<b>Antimonio</b>	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.06	0.02
<b>Selenio</b>	7.24	29.7	26.9	30.3	45.4	21.3	26.8
<b>Zinc</b>	27.1	21.4	25.6	16.7		15.6	17.7

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en µg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	7.61	109	210	85.1	200	15.9	105
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.48	0.08
<b>Cadmio</b>	1.55	2.27	2.26	0.43	0.33	1.44	1.28
<b>Cobalto</b>	4.36	0.54	1.96	n.d.	0.37	14.7	1.44
<b>Cromo</b>	19.6	6.02	24.3	6.63	15.3	10.3	14.4
<b>Manganeso</b>		1.77	22.2	2.73	1.66	15.8	8.75
<b>Niquel</b>	10.5	3.88	16.8	5.03	5.64	5.98	7.98
<b>Plomo</b>	10.5	19.3	5.84	0.94	2.86	6.67	7.68
<b>Antimonio</b>	n.d.	n.d.	0.27	n.d.	n.d.	0.39	0.11
<b>Selenio</b>	43.9	184	165	188	284	138	167
<b>Zinc</b>	164	132	157	104		101	132

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en µg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	58.3	349	45.8	38.5	27.7	42.6
<b>Berilio</b>	**	0.89	2.53	2.22	1.57	1.38	1.72
<b>Cadmio</b>	**	1.16	0.87	1.30	2.19	0.71	1.25
<b>Cobalto</b>	**	2.69	7.16	5.99	5.43	3.87	5.03
<b>Cromo</b>	**	17.6	41.8	41.7	28.7	23.6	30.7
<b>Manganeso</b>	**	27.6	173	85.4	45.4	44.1	50.6
<b>Niquel</b>	**	13.30	30.5	31.8	21.2	14.8	22.3
<b>Plomo</b>	**	26.7	22.4	31.1	50.5	15.9	29.3
<b>Antimonio</b>	**	0.84	84.2	3.38	11.4	4.03	4.91
<b>Selenio</b>	**	2.66	6.71	2.47	1.83	3.58	3.45
<b>Zinc</b>	**	2560	5349	4123	2922	3422	3675

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

Los recuadros contienen un valor considerado anómalo y no incluido en los cálculos

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	72.4		53.3	45.9	32.4	40.8
<b>Berilio</b>	**	1.11	2.95	2.58	1.87	1.61	2.02
<b>Cadmio</b>	**	1.44	1.01	1.52	2.61	0.83	1.48
<b>Cobalto</b>	**	3.34	8.34	6.98	6.49	4.53	5.94
<b>Cromo</b>	**	21.8	48.7	48.5	34.2	27.7	36.2
<b>Manganeso</b>	**	34.2		99.6	54.2	51.7	47.9
<b>Niquel</b>	**	16.5	35.6	37.0	25.3	17.4	26.4
<b>Plomo</b>	**	33.1	26.1	36.2	60.3	18.6	34.9
<b>Antimonio</b>	**	1.04		3.94	13.6	4.72	4.66
<b>Selenio</b>	**	3.24	8.33	2.88	2.14	4.29	4.17
<b>Zinc</b>	**						

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en µg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Arsénico</b>	**	447		332	287	210	255
<b>Berilio</b>	**	6.85	18.1	16.1	11.7	10.5	12.6
<b>Cadmio</b>	**	8.91	6.24	9.43	16.3	5.41	9.26
<b>Cobalto</b>	**	20.6	51.3	43.4	40.5	29.4	37.1
<b>Cromo</b>	**	135	299	302	214	179	226
<b>Manganeso</b>	**	212		619	339	335	301
<b>Niquel</b>	**	102	219	230	158	113	164
<b>Plomo</b>	**	205	160	225	377	121	218
<b>Antimonio</b>	**	6.43		24.5	85.0	30.6	150
<b>Selenio</b>	**	19.7	51.5	17.7	13.3	26.8	25.8
<b>Zinc</b>	**						

(\*\*) Muestra no disponible

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la C.T. de Teruel expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	476	474	496	407	236	436	421
<b>Flúor</b>	165	177	183	155	196	225	183

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la C.T. de Teruel expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	78480	76655	80758	65397	37836	67266	67732
<b>Flúor</b>	33912	35831	37142	31195	39224	43369	36779

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la C.T. de Teruel expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	11.2	16.5	12.6	7.90	27.5	16.8	15.4
<b>Flúor</b>	5.59	11.9	16.6	10.7	15.7	9.26	11.6

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la C.T. de Teruel expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	257	409	351	217	686	412	388
<b>Flúor</b>	128	296	463	293	392	228	300



**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la C.T. de Teruel expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	16.0	28.1	33.4	28.2	19.8	22.5	24.7
<b>Flúor</b>	n.d.	7.03	9.82	5.20	5.27	6.85	6.80

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la C.T. de Teruel expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	65.1	123	164	136	87.0	97.9	112
<b>Flúor</b>	n.d.	30.7	48.3	25.2	23.2	29.8	31.4

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en mg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	6.74	5.57	8.02	9.45	5.46	5.92	6.86
<b>Flúor</b>	10.0	12.6	13.5	16.1	14.7	21.0	14.7

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	8219	6917	9346	11018	6517	6929	8158
<b>Flúor</b>	12245	15668	15697	18830	17572	24607	17436

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en mg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cloro</b>	49.9	42.7	57.4	68.5	40.7	44.9	50.7
<b>Flúor</b>	74.3	96.8	96.5	117	110	160	109

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cianuro</b>	11.6	10.6	33.8	26.1	29.8	32.2	24.0

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en  $\mu\text{g}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cianuro</b>	14.1	13.2	39.4	30.4	35.5	37.7	28.4

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T. de Teruel expresada en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo						Media
	I	II	III	IV	V	VI	
<b>Cianuro</b>	9.42	8.81	24.6	19.7	22.3	24.5	18.6



***Anexo de resultados***  
***C.T.L.F. de Escatrón***

---



### Características generales de los muestreos realizados en la C.T.L.F. de Escatrón

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
<b>Fecha</b>	14-1-97	25-2-97	9-9-97	10-9-97	12-11-97
<b>Volumen (m³N)</b>	1.32	0.89	0.86	1.09	0.78
<b>Temperatura (°C)</b>	222	223	230	228	235
<b>Presión (mmHg)</b>	762	763	764	759	740
<b>O₂ (%)</b>	4.9	5.1	4.5	4.5	5.2
<b>Carga (MW)</b>	73	66	68	67	62

### Características generales del carbón empleado en la C.T.L.F. de Escatrón

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
<b>Poder Calorífico Superior (Kcal/kg) (1)</b>	4040	4260	3910	4308	4272
<b>Humedad (%) (2)</b>	24.5	22.2	21.2	20.3	23.8
<b>Cenizas (%) (2)</b>	19.9	19.5	22.2	20.1	18.4
<b>Consumo Específico Bruto (kcal/kWh) (3)</b>	2818	2668	2637	2637	2721

(1) Según norma ASTM D 1989-93

(2) Según norma ASTM D 5142-90

(3) Dato suministrado por la sección de resultados de la C.T.L.F. de Escatrón

### Análisis elemental del carbón empleado en la C.T.L.F. de Escatrón

	Número de Muestreo				
	I	II	III	IV	V
% Carbono (4)	39.5	41.8	41.2	42.5	42.4
% Hidrógeno (4)	3.21	2.95	3.05	3.34	3.24
% Nitrógeno (4)	0.75	0.86	0.78	0.82	0.71
% Azufre (5)	7.67	7.87	7.73	8.14	8.04
% Oxígeno (6)	4.53	4.75	3.80	4.79	4.39

### Análisis elemental de la ceniza recogida en la C.T.L.F. de Escatrón

	Número de Muestreo			
	I	II	III y IV	V
% Carbono (4)	3.87	3.78	3.83	5.28
% Hidrógeno (4)	0.02	0.01	0.01	0.01
% Nitrógeno (4)	0.01	0.02	0.02	0.02
% Azufre (5)	8.85	3.79	6.10	3.94

### Análisis elemental de la escoria recogida en la C.T.L.F. de Escatrón

	Número de Muestreo			
	I	II	III y IV	V
% Carbono (4)	6.82	6.51	7.35	7.12
% Hidrógeno (4)	0.01	0.02	0.02	0.02
% Nitrógeno (4)	0.01	0.01	0.01	0.02
% Azufre (5)	1.65	1.83	1.37	1.54

(4) Según norma ASTM D 5373-93

(5) Según norma ASTM D 4239-94

(6) Calculado por diferencia

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Arsénico</b>	51.4	41.7	33.9	34.2	40.3
<b>Berilio</b>	0.35	0.58	0.54	0.53	0.50
<b>Cadmio</b>	0.19	0.21	0.25	0.26	0.23
<b>Cobalto</b>	1.81	2.18	2.05	2.08	2.03
<b>Cromo</b>	11.8	14.3	17.1	17.3	15.2
<b>Manganeso</b>	57.7	38.9	40.5	36.7	43.5
<b>Níquel</b>	10.5	10.2	9.06	11.3	10.3
<b>Plomo</b>	4.31	3.46	5.98	3.94	4.42
<b>Antimonio</b>	0.59	0.36	0.39	0.33	0.42
<b>Selenio</b>	7.98	8.47	9.49	8.21	8.54
<b>Zinc</b>	n.d.	n.d.	19.4	n.d.	4.85

**Concentración de metales traza en el carbón empleado en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Arsénico</b>	9957	7260	5770	6049	7259
<b>Berilio</b>	67.8	101	91.4	92.9	88.3
<b>Cadmio</b>	37.8	35.9	42.5	45.3	40.3
<b>Cobalto</b>	351	378	349	368	361
<b>Cromo</b>	2291	2496	2911	3069	2692
<b>Manganeso</b>	11185	6760	6893	6499	7834
<b>Níquel</b>	2039	1767	1541	2003	1838
<b>Plomo</b>	835	601	1016	697	787
<b>Antimonio</b>	115	63.1	65.9	58.6	75.7
<b>Selenio</b>	1546	1472	1615	1451	1521
<b>Zinc</b>	n.d.	n.d.	3294	n.d.	3294



**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Arsénico</b>	113	105	88.5	85.8	98.1
<b>Berilio</b>	1.34	1.54	1.83	1.44	1.54
<b>Cadmio</b>	0.55	0.40	0.43	0.39	0.44
<b>Cobalto</b>	10.5	13.8	13.4	12.9	12.7
<b>Cromo</b>	23.5	19.6	19.0	17.1	19.8
<b>Manganeso</b>	74.4	73.0	72.5	60.5	70.1
<b>Níquel</b>	22.3	20.6	20.4	n.d.	15.8
<b>Plomo</b>	18.6	13.8	16.3	14.8	15.9
<b>Antimonio</b>	0.96	0.94	0.91	0.76	0.89
<b>Selenio</b>	23.3	14.3	15.9	9.69	15.8
<b>Zinc</b>	71.6	20.2	39.0	25.0	39.0

**Concentración de metales traza en la ceniza recogida en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Arsénico</b>	3703	3028	2566	2376	2820
<b>Berilio</b>	44.4	44.4	52.9	39.8	45.4
<b>Cadmio</b>	18.0	11.5	12.3	10.7	13.2
<b>Cobalto</b>	344	399	389	357	372
<b>Cromo</b>	769	565	552	475	590
<b>Manganeso</b>	2436	2106	2104	1676	2080
<b>Níquel</b>	729	596	593	n.d.	639
<b>Plomo</b>	608	398	472	411	472
<b>Antimonio</b>	31.5	27.1	26.5	23.5	27.1
<b>Selenio</b>	1,346	743	890	510	866
<b>Zinc</b>	2343	584	1130	694	1188

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Arsénico</b>	68	54.9	53.2	50.2	56.6
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	0.45	n.d.	0.86	n.d.	0.33
<b>Cobalto</b>	16.0	7.98	16.3	10.9	12.8
<b>Cromo</b>	12.6	9.75	10.5	8.66	10.4
<b>Manganeso</b>	54.2	65.5	59.2	33.3	53.0
<b>Níquel</b>	15.5	15.6	15.8	14.7	15.4
<b>Plomo</b>	5.76	1.80	2.20	2.66	3.11
<b>Antimonio</b>	0.45	0.33	n.d.	n.d.	0.19
<b>Selenio</b>	6.94	6.03	3.19	2.66	4.70
<b>Zinc</b>	105	299	178	16.6	150

**Concentración de metales traza en la escoria recogida en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Arsénico</b>	393	281	273	245	298
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	2.60	n.d.	4.42	n.d.	1.75
<b>Cobalto</b>	92.7	40.6	83.3	53.5	67.5
<b>Cromo</b>	73.1	49.7	53.6	42.3	54.7
<b>Manganeso</b>	313	334	303	163	278
<b>Níquel</b>	89.8	79.5	80.7	71.7	80.4
<b>Plomo</b>	33.3	9.17	11.3	13.0	16.7
<b>Antimonio</b>	2.60	1.66	n.d.	n.d.	1.06
<b>Selenio</b>	70.7	55.1	28.5	24.8	44.8
<b>Zinc</b>	6078	1524	911	81.1	781

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	0.99	17.9	29.4	13.8	34.1	19.2
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	0.25	0.22	0.19	0.75	0.23	0.33
<b>Cobalto</b>	0.06	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	0.02
<b>Cromo</b>	2.39	1.63	1.99	1.52	2.95	2.10
<b>Manganeso</b>	4.32	0.59	0.50	0.43	0.45	1.26
<b>Niquel</b>	0.96	0.72	0.72	0.89	0.96	0.85
<b>Plomo</b>	0.47	0.40	1.27	1.48	0.67	0.86
<b>Antimonio</b>	0.02	n.d.	0.08	0.07	0.07	0.05
<b>Selenio</b>	46.1	95.6	87.8	79.0	69.5	75.6
<b>Zinc</b>	12.7	6.92	10.8	16.9	3.23	10.1

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en  $\text{mg}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	1.34	20.1	35.2	15.9	41.7	22.8
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	0.34	0.24	0.23	0.87	0.28	0.39
<b>Cobalto</b>	0.09	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
<b>Cromo</b>	3.23	1.83	2.39	1.75	3.61	2.56
<b>Manganeso</b>	5.83	0.67	0.60	0.50	0.54	1.63
<b>Niquel</b>	1.30	0.80	0.87	1.02	1.18	1.03
<b>Plomo</b>	0.64	0.45	1.52	1.70	0.82	1.03
<b>Antimonio</b>	0.03	n.d.	0.09	0.08	0.09	0.06
<b>Selenio</b>	62.2	107	105	90.9	85.0	90.1
<b>Zinc</b>	17.2	7.77	12.9	19.5	3.95	12.3

n.d. No detectado

**Concentración de metales traza en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	6.90	115	188	93.0	236	128
<b>Berilio</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	1.77	1.39	1.24	5.09	1.58	2.22
<b>Cobalto</b>	0.45	0.28	n.d.	n.d.	n.d.	0.15
<b>Cromo</b>	16.6	10.5	12.7	10.3	20.4	14.1
<b>Manganeso</b>	30.1	3.84	3.20	2.92	3.08	48.6
<b>Niquel</b>	6.71	4.62	4.62	6.01	6.66	5.72
<b>Plomo</b>	3.28	2.59	8.13	9.98	4.66	5.73
<b>Antimonio</b>	0.13	n.d.	0.50	0.46	0.50	0.32
<b>Selenio</b>	321	617	562	535	480	503
<b>Zinc</b>	88.8	44.7	68.9	114	22.3	67.8

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Berilio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	**	0.27	n.d.	0.47	0.31	0.26
<b>Cobalto</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cromo</b>	**	n.d.	5.88	n.d.	n.d.	1.47
<b>Manganeso</b>	**	2.11	1.87	1.83	3.60	2.35
<b>Niquel</b>	**	n.d.	4.24	4.04	7.92	4.05
<b>Plomo</b>	**	1.97	0.90	4.23	4.67	2.94
<b>Antimonio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Selenio</b>	**	4.28	3.31	3.78	5.34	4.18
<b>Zinc</b>	**	47.4	33.6	45.0	22.6	37.2

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Berilio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	**	0.30	n.d.	0.54	0.38	0.31
<b>Cobalto</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cromo</b>	**	n.d.	7.04	n.d.	n.d.	1.76
<b>Manganeso</b>	**	2.37	2.24	2.10	4.40	2.78
<b>Níquel</b>	**	n.d.	5.08	4.64	9.67	4.85
<b>Plomo</b>	**	2.21	1.08	4.87	5.71	3.47
<b>Antimonio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Selenio</b>	**	5.77	3.72	4.53	6.14	5.04
<b>Zinc</b>	**	53.2	40.2	51.8	27.6	43.2

**Concentración de metales traza en la fase particulado de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo					Media
	I	II	III	IV	V	
<b>Arsénico</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Berilio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cadmio</b>	**	1.72	n.d.	3.17	2.16	1.77
<b>Cobalto</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cromo</b>	**	n.d.	37.6	n.d.	n.d.	9.40
<b>Manganeso</b>	**	13.6	11.9	12.4	24.9	15.7
<b>Níquel</b>	**	n.d.	27.1	27.3	54.7	27.3
<b>Plomo</b>	**	12.7	5.75	28.6	32.3	19.8
<b>Antimonio</b>	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Selenio</b>	**	29.8	21.4	24.2	36.1	27.9
<b>Zinc</b>	**	306	215	305	156	245

n.d. No detectado

(\*\*) Muestra no disponible

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Cloro</b>	320	857	745	666	647
<b>Flúor</b>	37.9	48.8	49.6	35.4	42.9

**Concentración de cloro y flúor en el carbón empleado en la Fase II de Compostilla II expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Cloro</b>	61951	149076	126640	117775	113861
<b>Flúor</b>	9177	10603	10549	7824	9538

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Cloro</b>	398	401	520	609	482
<b>Flúor</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

**Concentración de cloro y flúor en la ceniza recogida en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Cloro</b>	13047	11568	13825	16859	13825
<b>Flúor</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. No detectado

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/kg**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Cloro</b>	17.6	49.7	34.2	41.2	35.7
<b>Flúor</b>	8.56	3.48	8.30	n.d.	6.80

**Concentración de cloro y flúor en la escoria recogida en la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo				
	I	II	III y IV	V	Media
<b>Cloro</b>	102	253	175	201	183
<b>Flúor</b>	49.5	17.7	42.5	n.d.	38.0

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/m<sup>3</sup>N**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cloro</b>	15.9	14.1	19.3	24.9	19.9	18.8
<b>Flúor</b>	6.53	5.85	6.63	6.88	5.79	6.34

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/GJ**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cloro</b>	21517	15877	23168	28606	24265	22686
<b>Flúor</b>	8817	6563	7940	7912	7079	7662

n.d. No detectado

**Concentración de cloro y flúor en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en mg/kg de carbón quemado**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cloro</b>	111	91.0	124	168	137	126
<b>Flúor</b>	45.5	37.7	42.4	46.5	40.0	42.4

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cianuro</b>	14.1	210	100	305	308	187

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en  $\mu\text{g}/\text{GJ}$**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cianuro</b>	18.9	236	120	350	376	220

**Concentración de cianuro en la fase gas de la emisión de la C.T.L.F. de Escatrón expresada en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de carbón quemado**

	Número de Muestreo					
	I	II	III	IV	V	Media
<b>Cianuro</b>	10.2	136	64.8	206	213	126



UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
Servicio de Bibliotecas



1700757448